UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Filmes de nanopartículas de dióxido de titânio com undecatungstofosfatomanganês(melamina) e sua reatividade frente à atrazina

Paulo Cesar Leme

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof.Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos

2010

"Do Objetivo da Ciência -

*Nada impende que se descubra nela a grande causadora das
dores; talvez, então, da mesma maneira, se encontre a sua
força contrária, a sua prodigiosa faculdade de fazer brilhar
à alegria dos humanos, novos universos de estrelas."*

Friedrich Nietzsche

Aos meus pais, José Maria e Alice, pelo apoio em todos os momentos de minha vida. Aos meus irmãos, Rogério e Alessandro. Às minhas cunhadas, Cristiane e Vanessa e à minha linda sobrinha Júlia (Juju) obrigado por reservarem um espaço em suas vidas para mim....amo todos vocês.

SUF !

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família: Meus pais (José Maria Leme e Alice Cardoso Leme), meus irmãos: Rogério, Alessandro , às minhas cunhadas: Cristiane e Vanessa e minha sobrinha Júlia, pelo apoio entusiasmo e por entender meus momentos de ausência.

À minha namorada Bárbara, pelos bons momentos.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pela orientação.

À Profa. Dra. Maria Olímpia Oliveira Rezende (Profa. Marió) e a Dra. Maria Diva Landgraf pelas colaborações das análises de TOC.

À Profa. Dra. Ana Maria Rego (Instituto Superior Técnico, em Lisboa-Portugal) pela realização e pelas várias discussões sobre os experimentos de XPS.

Aos professores: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco, Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto, Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon e Prof. Dr. Daniel Rodrigues Cardoso pelo convívio no Grupo de Química Inorgânica e Analítica.

Aos funcionários da Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do IQSC/USP: Carlos Bento, Márcio, Mauro, Paulo, Tiago e Sylvana pelos auxílios prestados.

Ao funcionário João Tiengo do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) do IQSC/USP pela confecção e calibração dos eletrodos utilizados neste trabalho.

Aos funcionários: Alex, Antônio, Ednelson, Milton da Oficina Mecânica;

Aos funcionários: Edson e Milton da Oficina de Vidros;

Ao funcionário Elvio da Oficina Eletrônica; a todos pelos auxílios prestados.

Aos amigos e colegas que já estiveram ou que ainda estão no laboratório 48, pela convivência diária: Adriano (Morte), Bruna, César (Buda), Donivaldo (Doni), Elias, Fernando (ET), Flávio (Baixinho), Guilherme, Juliana (Jú Pinga), Lidiane (Lidy), Liliane (Lili), Luciana, Marjorie, Rafael, Renata, Sarah, e Thomas.

Aos demais colegas do grupo de Química Inorgânica e Analítica, pela convivência e pelos auxílios prestados.

Aos amigos: Eurico, Yvan, Hélio e Lígia pela convivência, churrascos e momentos de descontração.

À CNPq pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO.....	19
1.1) Dióxido de titânio.....	19
1.2) Filmes de nanopartículas de dióxido de titânio.....	21
1.3) Processos oxidativos avançados e fotocatalise heterogênea.....	23
1.4) Heteropolioxometalatos e seus Lacunares.....	26
1.5) Pesticidas.....	31
1.6) Herbicidas à base de s-triazinas.....	32
2) OBJETIVOS.....	35
3) PARTE EXPERIMENTAL.....	36
3.1) Reagentes e Soluções.....	36
3.1.a) Reagentes.....	36
3.1.b) Solução trabalho da atrazina.....	37
3.1.c) Solução de atrazina em metanol.....	37
3.1.d) Avaliação da solubilidade da atrazina frente ao solvente metanol.....	38
3.1.e) Solução de 2-hidroxi-desetil-atrazina.....	40
3.1.f) Solução de desetil-atrazina.....	41
3.1.g) Solução de 2-hidroxi-atrazina.....	41
3.1.h) Suspensão das nanopartículas de dióxido de titânio.....	42
3.2) Sínteses dos Lacunares.....	42
3.2.a) Síntese do complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39} \cdot 14H_2O$	42
3.2.b) Síntese do complexo $K_5[PW_{11}O_{39} Mn(OH_2)]$	43
3.2.c) Síntese do complexo $[(C_3H_7)_5N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$	43
3.2.d) Síntese do complexo $[(C_3H_7)_5N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$	44
3.3) Equipamentos e Técnicas Experimentais.....	45
3.3.a) Sistema e Reator Fotocatalítico.....	45
3.3.b) Imobilização das Nanopartículas de Dióxido de Titânio.....	45
3.3.c) Sistema e Cella Fotocatalítica e Fotólise.....	46

3.3.d)	Fonte de Radiação UV.....	47
3.3.e)	Radiometria.....	47
3.3.f)	Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis).....	48
3.3.g)	Espectroscopia Raman.....	48
3.3.h)	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	49
3.3.i)	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
3.3.j)	Análise Elementar (CHN).....	50
3.3.k)	Análise do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC).....	50
3.3.l)	Voltametria Cíclica (CV).....	50
4)	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1)	Caracterizações para os complexos $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$	52
4.1.a)	Análise do teor de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio para os complexos $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$..	52
4.1.b)	Comportamento eletroquímico dos complexos $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ em solução.....	54
4.1.c)	Espectroscopia Raman para o complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}.14H_2O$	57
4.1.d)	Espectroscopia Raman para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$..	58
4.1.e)	Espectroscopia Raman do complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$...	61
4.2)	Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio.....	62
4.2.a)	Espectroscopia Raman das nanopartículas de dióxido de titânio na forma sólida.....	62
4.2.b)	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X dos filmes de nanopartículas de dióxido de titânio.....	64
4.2.c)	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
4.3)	Estudos da interação da radiação UV com a matéria.....	68
4.3.a)	Espectro eletrônico do borossilicato, do quartzo, de um filme fino de nanopartículas de TiO_2 adsorvidas numa placa de quartzo e de uma solução aquosa de atrazina.....	68
4.3.b)	Avaliação da fotólise direta da atrazina.....	70

4.3.c)	Avaliação da ação do vidro borossilicato como filtro das radiações UV-C e UV-B evitando-se a fotólise direta.....	72
4.3.d)	Avaliação da decomposição térmica da atrazina.....	73
4.4)	Experimento para testar a fotoatividade de filmes de nanopartículas de dióxido de titânio e nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ em cela de vidro borossilicato.....	75
4.4.a)	Ensaio (1) - Filme de nanopartículas de dióxido de titânio, com duração de 12 horas.....	75
4.4.b)	Ensaio (2) – Filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ com duração de 12 horas.....	77
4.4.c)	Comparando a fotodegradação dos ensaios 1 em relação ao 2.....	79
4.4.d)	Ensaio (3) – Fotocatálise com o Filme de nanopartículas de dióxido de titânio, duração de 72 horas.....	82
4.5)	Possíveis produtos de decomposição da atrazina.....	84
4.6)	Comparações dos espectros obtidos através dos experimentos fotocatalítico com os possíveis produtos de degradação da atrazina.....	88
4.6.a)	Espectros eletrônicos dos ensaios: 1 e 2.....	88
4.6.b)	Espectros eletrônicos do ensaio 3.....	90
4.7)	Análise do Teor de Carbono Orgânico Total para soluções de atrazina....	91
5)	CONCLUSÃO	94
6)	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representações das estruturas cristalinas do TiO_2 nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma cela unitária de dimensões, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, e a fase anatase, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$ 20
- Figura 2:** Representação esquemática do processo de fabricação de filmes por imersão interna do substrato utilizado uma suspensão aquosa de nanopartículas de dióxido de titânio. O (1) substrato cilíndrico de vidro borossilicato (cela) tem sua a base inferior vedada com parafilme. Segue em (a) um dispositivo cilíndrico de vidro borossilicato adaptado com um sifão é posicionado no interior da cela (2). Prosseguido em (b) a suspensão aquosa de TiO_2 e vertida em (I) até o preenchimento total, o sistema (3) permanece em repouso durante um tempo, prosseguindo em (II) foi realizado uma sucção para a remoção da suspensão aquosa de TiO_2 . Em seguida (c), o dispositivo cilíndrico com sifão e o parafilme foram removidos (4). Segue (d), a cela (5) recoberta internamente com um filme fino de nanopartículas de TiO_2 22
- Figura 3:** Esquema simplificado proposto para o mecanismo da fotoativação de um semicondutor (SC)..... 24
- Figura 4:** Estrutura esquemática do (A) isopoliânion de Lindquist, $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}$, e dos heteropolioxometalatos (B) de Keggin, $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, (C) de Wells-Dawson, $\alpha\text{-}[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{q-}$, e (D) de Preyssler, $[(\text{Y})\text{X}_5\text{M}_{30}\text{O}_{110}]^{u-}$ onde Y= metal alcalino..... 27

Figura 5: Representação esquemática da estrutura molecular do lacunar do ácido fosfotungstico, HPW, no composto $[(CH_3)_4N]_4Na_2H[a-PW_{11}O_{39}]\cdot 8H_2O$. Nesta representação as esferas vermelhas representam o O, as azuis o W, as amarelas o P. Na representação da esquerda é enfatizada a lacuna, enquanto na da direita o tetraedro PO_4 central é colocado em evidência.....	28
Figura 6: Estrutura química do composto 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como atrazina.....	37
Figura 7: Espectros eletrônicos das soluções de atrazina em metanol nas concentrações: 10 ppm, 8 ppm, 6 ppm, 4 ppm, 2 ppm e 1 ppm.....	38
Figura 8: Curva analítica da absorbância máxima no comprimento de onda fixado em 220nm versus as diversas concentrações molares de uma solução de atrazina em metanol.....	39
Figura 9: Estrutura química do composto 2-Hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como 2-hidroxi-desetil-atrazina.....	40
Figura 10: Estrutura química do composto 2-Amino-4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como desetil-atrazina.....	41
Figura 11: Estrutura química do composto 2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina , citada no texto como 2-hidroxi-atrazina.....	42

- Figura 12:** Sistema e reator fotocatalítico utilizados nos experimentos de fotocatalise e fotólise: (1) septo para retirar alíquotas; (2) as linhas tracejadas mostram a área de iluminação efetiva; (3) cela fotocatalítica (borossilicato com filme de TiO_2) ou quartzo; (4) registro de controle de fluxo; (5) agitador magnético; (6) pulga magnética; (7) compartimento para homogeneização; (A) e (B) indica o sentido do fluxo..... 45
- Figura 13:** (A): Sistema para a formação de filmes na área interna da cela: (1) sifão; (2) cela de borossilicato; (3) pêra de sucção (obter uma pressão negativa); (4) tubo de vidro na forma de T; (5) bquer (reservatório de coleta); (6) mecanismo de movimento vertical (eixo Y). (B): celas de borossilicato: (a) cela sem nanopartículas de dióxido de titânio; (b) cela com formação de um filme de nanopartículas de dióxido de titânio..... 46
- Figura 14:** Suporte metálico com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W (OSRAM) desprovido do bulbo externo..... 47
- Figura 15:** Fonte de radiação UV e radiômetro: (1) detector do radiômetro; (2) radiômetro; (3) fonte de radiação UV..... 48
- Figura 16:** Histograma das porcentagens dos elementos (C),(H) e (N) em relações as formulas mínimas propostas..... 54
- Figura 17:** Voltamogramas cíclicos para a solução $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaClO_4 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH} = 5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina..... 55

Figura 18:	Voltamogramas cíclicos para as soluções de $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (curva preta) e $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (curva vermelha) ambas em solução de $NaClO_4$ $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 5,0 (via ácido perclórico). O eletrodo trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.....	56
Figura 19:	Espectro Raman para o complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}.14H_2O$	57
Figura 20:	Espectro Raman para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$	59
Figura 21:	Espectro Raman para o complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}.14H_2O$ (em vermelho) $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ (em preto).....	60
Figura 22:	Espectro Raman para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$	61
Figura 23:	Espectro Raman das nanopartículas de dióxido de titânio, mistura Anatase e Rutila.....	63
Figura 24:	Espectro exploratório de XPS para o filme de nanopartículas de dióxido de titânio suportadas em filme de titânio evaporado sobre aço.....	65
Figura 25:	Espectro exploratório de XPS para o filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo Lacunar com manganês (II) coordenado à melamina suportadas em em filme de titânio evaporada sobre aço.....	66

Figura 26:	Imagem do filme metalizado com Au das nanopartículas de TiO_2 adsorvidas no vidro borossilicato obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 20.000X e tensão 20kV usando detector de elétrons secundários.....	67
Figura 27:	Espectro eletrônico do borossilicato, do quartzo, de um filme de nanopartículas de TiO_2 adsorvidas numa placa de quartzo e de uma solução aquosa de atrazina.....	69
Figura 28:	Espectro eletrônico de uma solução aquosa de atrazina 8,8 ppm....	71
Figura 29:	Espectro eletrônico de uma solução aquosa de atrazina 7,7 ppm....	72
Figura 30:	Espectro eletrônico de uma solução aquosa de atrazina 10 ppm.....	74
Figura 31:	Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm, ensaio 1.....	76
Figura 32:	Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm, ensaio 2.....	78
Figura 33:	Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com .concentração inicial 10 ppm dos ensaio 1 e 2.....	80
Figura 34:	Espectros após 12 horas de fotocatalise com os dois filmes e a diferença entre estes dois espectros ($\Delta(\text{Lac-NP})$).....	81
Figura 35:	Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm, ensaio 3.....	83
Figura 36:	Espectro eletrônico da solução 2-hidroxi-desetil-atrazina em metanol.....	85

Figura 37:	Espectro eletrônico da solução desetil-atrazina em metanol.....	86
Figura 38:	Espectro eletrônico da solução 2-hidroxi-atrazina em metanol.....	87
Figura 39:	Comparando os espectros eletrônicos da solução aquosa de atrazina dos ensaios 1 e 2 no tempo 12 horas com o espectro da solução 2-hidroxi-atrazina.....	89
Figura 40:	Espectros simulados obtidos a partir da combinação linear dos espectros da atrazina e da desetil-atrazina.....	90
Figura 41:	Comparando o espectro eletrônico da solução aquosa da atrazina do ensaio 3 com o espectro eletrônico da solução 2-hidroxi- desetil-atrazina.....	91
Figura 42:	Curva analítica de uma solução de hidrogenofitalato de sódio, para análise de TOC.....	92
Figura 43:	Análise comparativa entre os dois filmes frente a porcentagem de decomposição parcial mais mineralização da atrazina por UV-vis...	93
Figura 44:	Análise comparativa entre os dois filmes frente a porcentagem de mineralização da atrazina TOC.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Valores de potencias médios em solução aquosa, vs Ag/AgCl, de lacunares $XW_{11}O_{39}^{n-}$ e $XW_{11}O_{39}M(OH_2)^{n-}$ obtidos por voltametria cíclica com eletrodo de trabalho de carbono vítreo a 20°C.....	29
Tabela 2:	Classes dos pesticidas e seus organismos alvos.....	32
Tabela 3:	Propriedades físico-químicas da atrazina.....	34
Tabela 4:	Concentrações molares da atrazina em metanol e a absorbância máxima em um comprimento de onda fixado em 220 nm.....	39
Tabela 5:	Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio teóricos e experimentais para o complexo $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e para a troca de apenas 4 TPA restando um cátion de K^+ para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$	53
Tabela 6:	Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio teóricos e experimentais para o complexo $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ e para a troca de apenas 4 TPA restando um cátion de K^+ para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$	53
Tabela 7:	Posições e atribuições das principais bandas do espectro Raman da figura 19.....	58
Tabela 8:	Posições e atribuições das principais bandas característica do TPA do espectro Raman da figura 20.....	60
Tabela 9:	Posições e atribuições das principais bandas do espectro Raman da figura 22.....	62
Tabela 10:	Posições e atribuições das principais bandas do espectro Raman da figura 23.....	63

Tabela 11:	Valores estimados para a concentração e porcentagem de degradação da atrazina frente a sua estrutura inicial. Ensaio 1.....	77
Tabela 12:	Valores estimados para a concentração e porcentagem de degradação da atrazina frente a sua estrutura inicial. Ensaio 2.....	79
Tabela 13:	Valores estimados para a concentração e porcentagem de degradação da atrazina frente a sua estrutura inicial, ensaio 3.....	84
Tabela 14:	Dados da análise de carbono orgânico total para os experimentos fotocatalíticos.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

UV-vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
CHN	Análise Elementar – Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio
TOC	Total Organic Carbon (em português, Carbono Orgânico Total)
MEV	Miscroscopia Eletrônica de Varredura
UV-A	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 315-400 nanômetros
UV-B	radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 280-315 nanômetros
UV-C	radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 100-280 nanômetros
OH•	Radical Hidroxila
POA	Processos Oxidativos Avançados
SC	Semicondutor
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
h⁺	Lacuna Fotogerada
e⁻	Elétron
Δ	Calor
HPOMs	Heteropolioxometalatos
POMs	Polioxometalatos
Lac	Lacunar
NP	Nanopartículas
VC	Voltametria Cíclica
LD₅₀	Dose letal mediana (<i>Lethal Dosis 50%</i>)
ε	Coeficiente de absorvidade molar
TPA	Tetrapropilamônio de bromo
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
HPW	Ácido Fosfotúngstico

RESUMO

Neste trabalho buscou-se produzir filmes de nanopartículas de dióxido de titânio e de nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo sintetizado undecatungstofosfatomanganês(melamina) suportados em cela tubular de vidro borossilicato e testar sua reatividade como fotocatalisadores frente à atrazina.

Os ensaios de fotodegradação da atrazina foram realizados através de um reator fotocatalítico tendo como fonte de irradiação ultravioleta uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de potência de 125 W desprovida do bulbo externo. A degradação da atrazina ocorrida nos experimentos de fotocatalise heterogênea foram acompanhados através da técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis) e para as amostras iniciais e finais de cada ensaio foram realizadas medidas de teor de Carbono Orgânico Total (TOC). Assim, foi possível estimar a porcentagem de degradação parcial e de mineralização da atrazina. As porcentagens de degradação obtidas para soluções contendo concentração inicial de 10 ppm de atrazina foram: no caso de filmes de nanopartículas de dióxido de titânio, obteve-se porcentagem de degradação parcial da atrazina de 42,2% a partir da análise de UV-vis e 21,8% de mineralização através da análise de TOC. Para o mesmo sistema após 72 horas, as porcentagens de degradação parcial chegaram a 71,5% a partir da análise de UV-vis e 55,5% de mineralização pela análise de TOC. Para o filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo undecatungstofosfatomanganês(melamina) através da técnica de UV-vis obteve-se uma degradação parcial da atrazina de 44,7% ao final de 12 horas e através da análise de TOC obteve-se 22,4% de mineralização.

ABSTRACT

In this work, films of titanium oxide nanoparticles and of titanium oxide nanoparticles containing the complex undecatungstophosphatemanganese(melamine) immobilized in a borosilicate glass cylindrical cell were prepared and their reactivity as photocatalyst for atrazine were tested. The photodegradation essays of atrazine were made in a photocatalytic reactor where the ultraviolet irradiation source was one mercury vapor lamp of 125 W without the external bulb. The atrazine degradation in heterogeneous photocatalysis experiments were checked by Ultraviolet and visible spectroscopy (UV-vis) and for first and last samples for each essay were made analysis of Total Organic Carbon (TOC). So, it was possible to estimate the percentage of the partial degradation and mineralization of atrazine. The partial degradation percentages obtained for solutions with initial concentration of 10 ppm of atrazine were: In the case for films of titanium oxide nanoparticles, the partial degradation percentage for atrazine was 42,2% in UV-vis analysis and 21,8% of mineralization obtained by TOC analysis. For the same system after 72 hours, the partial degradation percentages were 71,5% in UV-vis analysis and 55,5% of mineralization obtained by TOC analysis.

For the film with titanium oxide nanoparticles containing the complex undecatungstophosphatemanganese(melamine), after 12 hours, the partial degradation of atrazine was 44,7% in UV-vis analysis and 22,4% of mineralization obtained by TOC analysis.

1) INTRODUÇÃO

1.1) Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) compõem a família dos óxidos metálicos de transição. Nos últimos anos vem despertando enorme interesse científico e tecnológico devido as suas aplicações, tais como: fotocatalisador em catálise heterogênea [1-2], em células solares [3], sensores de gás [4], na indústria como pigmento branco (por exemplo, em tintas e cosméticos), filme protetor contra corrosão [5], são alguns exemplos.

O TiO_2 pode existir sob três formas alotrópicas: rutila (simetria tetragonal, grupo espacial ($D_{4h}^{14}(\text{P4}_2/\text{mmn})$) [6-7], anatase (simetria tetragonal, grupo espacial ($D_{4h}^{19}(\text{I4}_1/\text{amd})$) [7] e bruquita (simetria ortorrômbica, grupo espacial ($D_{2h}^{15}(\text{Pbca})$) [7-8]. Dentre estas, as formas anatase e rutila são as mais estudadas e utilizadas nas inúmeras aplicações deste semicondutor, a figura 1 mostra a estrutura cristalina e a cela unitária da rutila e da anatase.

Figura 1: Representações das estruturas cristalinas do TiO_2 nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma célula unitária de dimensões, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, e a fase anatase, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$ [7].

Como podem ser observadas na figura 1 as células unitárias da rutila e da anatase, estão descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções das ligações Ti-O nos octaedros e pelas disposições espaciais dos mesmos [9].

Na fase rutila cada octaedro está rodeado por outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que na fase anatase cada octaedro está rodeado com 8 octaedros vizinhos. Estas diferenças na estrutura do TiO_2 resultam em densidades e estruturas

de bandas eletrônicas diferentes [7]. Para a anatase a energia da banda proibida, “band gap”, é $E_g = 3,2 \text{ eV}$ e densidade $d = 3,830 \text{ g.cm}^{-3}$ e para a rutila: $E_g = 3,02 \text{ eV}$ e $d = 4,240 \text{ g.cm}^{-3}$ [7].

Cálculos termodinâmicos baseados em valores de calorimetria mostram que a forma alotrópica mais estável deste semicondutor é a fase rutila [10]. No entanto, a fase anatase é a mais estável cineticamente em temperatura ambiente, devido a sua lenta passagem para a fase rutila, onde praticamente não se observa esta transição [11-12].

Tanto a anatase quanto a rutila podem ser utilizados como catalisadores, sendo que a anatase costuma apresentar uma maior atividade fotocatalítica [13-14-15].

1.2) Filmes de nanopartículas de dióxido de titânio

Materiais nanoestruturados vêm despertando enorme interesse científico e tecnológico [16]. No processo de fotocátise heterogênea, as nanopartículas de dióxido de titânio podem ser utilizadas no reator fotocatalítico como suspensão ou imobilizadas sobre um suporte inerte. As vantagens do uso de filmes são a facilidade, praticidade e redução de custos, uma vez que pouco material é utilizado, além de conferir uma maior área superficial e aumentos de sítios fotoativos.

O processo para obtenção de filmes de nanopartículas de dióxido de titânio consiste na simples imersão do substrato sólido numa suspensão aquosa de nanopartículas de dióxido de titânio. A figura 2 mostra um esquema da preparação dos filmes.

Figura 2: Representação esquemática do processo de fabricação de filmes por imersão interna do substrato utilizado uma suspensão aquosa de nanopartículas de dióxido de titânio. O (1) substrato cilíndrico de vidro borossilicato (cela) tem sua base inferior vedada com parafilme. Segue em (a) um dispositivo cilíndrico de vidro borossilicato adaptado com um sifão é posicionado no interior da cela (2). Prosseguido em (b) a suspensão aquosa de TiO_2 é vertida em (I) até o preenchimento total, o sistema (3) permanece em repouso durante um tempo, prosseguindo em (II) foi realizado uma sucção para a remoção da suspensão aquosa de TiO_2 . Em seguida (c), o dispositivo cilíndrico com sifão e o parafilme foram removidos (4). Segue (d), a cela (5) recoberta internamente com um filme de nanopartículas de TiO_2 .

Filmes de nanopartículas de TiO_2 depositadas em vidro borossilicato têm se destinado a processos fotocatalíticos auxiliando na degradação de poluentes orgânicos [17] (por exemplo o composto 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, conhecido como atrazina) [1]. Sabendo que o TiO_2 possui um $E_g = 3,2 \text{ eV}$, assim as radiações eletromagnéticas requeridas têm comprimentos de ondas menores ou iguais a 380 nm [18] (região situada no UV-A) para que promova a excitação eletrônica da banda proibida “bad gap” do semiconductor. Para que ocorra somente a fotoativação do fotocatalisador é importante que as demais espécies

químicas presentes não absorvam a radiação eletromagnética, assim o experimento será exclusivamente atribuído ao fenômeno de fotocatalise heterogênea [19].

1.3) Processos oxidativos avançados e fotocatalise heterogênea

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado como uma alternativa para decompor compostos orgânicos. Estes processos baseiam-se na geração de radicais oxidantes, principalmente o radical hidroxila [20] atuando como agentes oxidantes frente aos poluentes alvos.

O radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) possui uma grande capacidade de oxidar uma ampla variedade de compostos poluentes devido ao seu elevado potencial de redução ($E^\circ = + 2,7 \text{ V}$) [21-22]. Em função do elevado potencial de redução do radical hidroxila e de seu tempo de meia vida curto [21] para alguns poluentes seria possível haver a mineralização total da amostra, gerando moléculas menos nocivas ao organismo humano e ao meio ambiente [23].

A fotocatalise heterogênea vem sendo estudada desde a década de setenta [24] e tem demonstrado grande eficiência na remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis comumente presentes no ar, efluentes domésticos e industriais [25]. O princípio básico da fotocatalise heterogênea fundamenta-se na excitação eletrônica de um semicondutor visando à geração de sítios oxidantes e redutores em sua superfície [26]. As etapas destes processos são esquematizadas abaixo:

- excitação com radiação eletromagnética com energia maior que a energia da banda proibida, “band gap”, do semicondutor;
- geração de pares elétrons/lacunas (e^-/h^+) e sua difusão para a superfície;
- reação redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas;

o dessorção dos produtos da reação redox com a consequente regeneração do semicondutor para reiniciar o processo [26-27].

O mecanismo de fotoativação do semicondutor (SC) está ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Esquema simplificado proposto para o mecanismo da fotoativação de um semicondutor (SC) [28].

As etapas do mecanismo acima estão representadas, conforme as equações (1 a 6):

Os elétrons (e^-) e as lacunas (h^+) podem sofrer recombinação interna ou participar das reações de oxi-redução. A recombinação interna ocorre com liberação de calor [28-29].

A seguir observa-se a formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$), pelas lacunas (h^+) geradas na banda de valência (BV) na transição do elétron (e^-) para a banda de condução (BC).

ou

Os elétrons da banda de condução (BC) reagem com o oxigênio ou água na superfície do catalisador, fazendo a redução dos mesmos [30].

ou

Alguns semicondutores são comumente utilizados como catalisadores na fotocatalise heterogênea, dentre os quais podemos citar: sulfeto de cádmio (CdS), óxido de estanho (SnO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de tungstênio (WO_3), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2) [31-32]. Idealmente, um semicondutor empregado como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser: quimicamente e biologicamente inerte, estabilidade fotoquímica, fácil produção e uso, baixo custo,

possibilidade de imobilização sobre sólidos, e entre outros. O TiO_2 enquadra-se relativamente bem em todas estas características [33-34].

1.4) Heteropolioxometalatos e seus Lacunares

Heteropolioxometalatos (HPOMs) ou Polioxometalatos (POMs) constituem uma classe de nanoclusters formados por oxigênio e metais de transição cujas variações em tamanho, composição e arquitetura molecular os têm destinado a propósitos diversos. As principais aplicações desses compostos estão centradas em eletrônica molecular, dispositivos eletro-ópticos, ciência dos materiais e em medicina [35].

O primeiro poliânion foi preparado por Berzelius em 1826 e era um fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. A estrutura de um composto bem similar, isto é $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde através de difração de raios-X por Keggin. A estrutura era nova e mostrou-se tão complicada que o nome “Keggin” para esse politungstato e para as séries $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ foi adotada. Na fórmula, X pode ser B, Si, Ge, P^{V} , As^{V} , enquanto que M pode ser tanto molibdênio quanto tungstênio [36-37]. Além dos heteropolioxometalatos de Keggin, existem os heteropolioxometalatos do tipo Wells-Dawson, $\alpha\text{-}[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{q-}$, e Preyssler, $[(\text{Y})\text{X}_5\text{M}_{30}\text{O}_{110}]^{u-}$ onde Y= metal alcalino, estas estruturas são mostrados na figura 4.

Figura 4: Estrutura esquemática do (A) isopoliânion de Lindqvist, $M_6O_{19}^{2-}$, e dos heteropolioxometalatos (B) de Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, (C) de Wells-Dawson, $\alpha-[X_2M_{18}O_{62}]^q-$, e (D) de Preyssler, $[(Y)X_5M_{30}O_{110}]^U-$ onde Y= metal alcalino.

A estrutura mais comum dos compostos do tipo Keggin tem simetria global T_d com 12 octaedros MO_6 arranjados ao redor de um tetraedro central XO_4 , este isômeros são chamados de **isômeros α** . Os octaedros estão arranjados em quatro grupos de três octaedros constituindo, portanto, quatro grupos M_3O_{13} chamados de tríades. Estes grupos compartilham vértices entre si e com o tetraedro central. A uma tríade na parte superior da estrutura e uma tríade na parte inferior, enquanto o equador é ocupado com duas tríades unidas entre si e com as tríades superiores e inferiores viam pontes $\mu-O^{2-}$. Há quatro tipos de íons óxidos na estrutura: O_a que faz a ponte entre o heteropolielemento X e os octaedros, O_t que está no ápice externo dos octaedros da superfície do heteropolioxoânion e cuja distância de ligação com M é mais curta, O_{2c1} que faz a ponte entre dois centros M na mesma tríade, e O_{2c2} que faz a ponte entre dois centros M de tríades distintas. Na Tabela 1 são mostradas algumas distâncias características nos heteropolioxometalatos do tipo Keggin. As

distâncias M-O_t, M-O_{2c1} e M-O_{2c2} nos compostos listados não variam com o cátion metálico, pois os raios iônicos destes são praticamente idênticos ($r_{W^{VI}} = 74\text{ pm}$, $r_{Mo^{VI}} = 73\text{ pm}$). As distâncias entre os íons addenda e os oxigênios terminais (M-O_t) são mais curtas do que as outras distâncias M-O indicando que este O²⁻ se liga via uma ligação com maior caráter de dupla ligação com o W, o que traz o W⁶⁺ para fora do centro geométrico do octaedro WO₆ distorcendo-o, portanto, há um abaixamento de microsimetria de O_h para C_{4v} em torno do W no WO₆. Esta dupla ligação é atribuída à superposição dos orbitais d do M e os orbitais p do O²⁻, ou seja, uma ligação Mdπ-Opπ [38].

HPOMs sofrem hidrólise parcial conforme o meio se torna menos ácido com perda de um grupo MOⁿ⁺ para gerarem as então chamadas *estruturas lacunares* (Lac) [39], por exemplo o HPW é hidrolisado quase totalmente em pH 2 para a espécie [PW₁₁O₃₉]⁷⁻. Na Figura 4 mostra-se o lacunar [α-PW₁₁O₃₉]⁷⁻ como exemplo de estrutura lacunar, como pode ser visto na figura 5.

Figura 5: Representação esquemática da estrutura molecular do lacunar do ácido fosfotungstico, HPW, no composto $[(CH_3)_4N]_4Na_2H[\alpha-PW_{11}O_{39}] \cdot 8H_2O$. Nesta representação as esferas vermelhas representam o O, as azuis o W, as amarelas o P. Na representação da esquerda é enfatizada a lacuna, enquanto na da direita o tetraedro PO₄ central é colocado em evidência [40].

A espécie $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ é um exemplo de estrutura lacunar oriunda da hidrólise parcial de HPOMs do tipo Keggin. Os ânions lacunares funcionam como ligantes tetra ou penta-dentados e reagem com uma enorme variedade de íons metálicos para formarem complexos [41]. A fórmula geral para complexos do tipo 1:1 é $[XM_{11}Z(L)O_{39}]^{n-}$, onde Z é um heteroátomo secundário (um metal) e L é um ligante terminal sobre Z.

A característica dos HPOMs e dos POMs em receberem elétrons sem alteração da estrutura inicial faz deles importantes compostos no desenvolvimento de processos catalíticos [42], eletrocatalíticos, fotocrômico e eletrocromicos [43] tanto em processos em solução quanto no estado sólido.

Na Tabela 1 são listados alguns valores de potencial médio de compostos lacunares derivados dos ácidos silicotungstico e fosfotungstico.

Tabela 1: Valores de potenciais médios em solução aquosa, vs Ag/AgCl, de lacunares $XW_{11}O_{39}^{n-}$ e $XW_{11}O_{39}M(OH_2)^{n-}$ obtidos por voltametria cíclica com eletrodo de trabalho de carbono vítreo a 20°C [44].

Lacunar	pH 2,2		pH 4,6	
	E_1 /mV	E_2 /mV	E_1 /mV	E_2 /mV
PW ₁₁	-486	-699	-699	-851
PW ₁₁ Co(II)	-548	-686	-745	-947
PW ₁₁ Ni(II)	-542	-672	-709	-879
PW ₁₁ Fe(III)	-550	-678	-789	
PW ₁₁ Cr(III)	-570	-780		
SiW ₁₁	-521	-730		
SiW ₁₁ Co(II)	-589	-705		

A influência da substituição de átomos *addenda* no potencial de redução dos polioxometalatos foi estudada na série $[PMo_{12-x}W_xO_{40}]$ (x=0,3,6,9,12). Observou-se que o potencial de redução é inversamente proporcional ao número de íon W^{6+} .

Enquanto o HPW se reduz em -486 mV, o $[\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}]^{3-}$ é reduzido a -200 mV. Isto pode ser racionalizado pela maior eletronegatividade de Allred-Rochow (χ_{AR}) [45] do W (1,40) em relação ao Mo (1,30). Uma maior eletronegatividade implica que os orbitais moleculares LUMO, obtidos a partir da combinação linear de orbitais 6d do W, devem possuir menor energia e portanto maior afinidade eletrônica. Da mesma forma, a troca de átomos de W por V tem um impacto sobre os potenciais de redução pela maior eletronegatividade do V ($\chi_{\text{AR}} = 1,45$).

A adsorção dos polioxometalatos $\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ e $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ sobre nanopartículas de dióxido de titânio foi estudado por Ozer e Ferry [46]. As constantes de adsorção (K_{ads}) destes polioxometalatos sobre nanopartículas de TiO_2 foram de 417, 467 e 459 M^{-1} , respectivamente, e caracterizam uma alta afinidade dos polioxometalatos pela superfície das nanopartículas (NP). É ilustrativo ressaltar que ao contrário do que se esperaria a K_{ads} não mostra uma correlação com a carga do íon, nem com a razão carga/raio, mas com a acidez. O ácido de Brønsted mais forte, o HPW, apresenta a maior constante de adsorção. Isto indica, embora não existam provas concretas, que a adsorção não ocorre apenas por troca-iônica e sim via uma ligação W-O-Ti a ser provada.

O interesse neste tipo de sistema, LacMn/NPTiO_2 , onde NP denota nanopartículas, está no papel do Lacunar como fotosensibilizador e/ou impedir a recombinação do par elétron-lacuna permitindo que o $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$ atue como agente oxidante mais eficiente.

Nesta dissertação foram sintetizados os complexos lacunares similares aos descritos na Tabela 1, onde a espécie lacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ estará coordenada a um íon de manganês(II) que por sua vez estará coordenado ao ligante melamina, uma

s-triazina. O uso do ligante se justifica na busca de deslocar o máximo de absorção do lacunar para regiões mais próximas do UV-A e do visível aumentando assim a sua eficiência em processos fotoquímicos possibilitando que o mesmo seja excitado pela radiação solar. Em seguida estes lacunares foram adsorvidos sobre um filme de nanopartículas de dióxido de titânio e sua reatividade fotoquímica testada como fotocalisadores na degradação da atrazina.

1.5) Pesticidas

Os pesticidas são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma forma (por exemplo, interferindo em seu processo reprodutivo ou fotossintético), sendo assim estas substâncias são utilizadas rotineiramente no combate às pragas na agricultura. O uso mais antigo de pesticidas de que se tem registro é a queima de enxofre para fumigar os lares gregos *cerca* 1000 a.C. Há diferentes classes de pesticidas e estes estão listados na tabela 2 [47].

Tabela 2: Classes dos pesticidas e seus organismos alvos [47]

Tipo de Pesticida	Organismo Alvo
acaricida	ácaros
algicida	algas
avicida	pássaros
bactericida	bactérias
desinfetante	microorganismos
fungicida	fungos
herbicida	plantas
inseticida	insetos
larvicida	larvas de insetos
moluscicida	caracóis, lesmas
nematicida	nematóides
piscicida	peixes
raticida	roedores

Os herbicidas são compostos químicos que dificultam ou impedem o mecanismo de fotossíntese da planta invasora, desta forma levando à planta a morte. São frequentemente empregados para matar plantas invasoras substituindo assim a ação humana e mecânica de capina [47].

1.6) Herbicidas à base de s-triazinas

As s-triazinas são uma classe de herbicidas modernos, baseados na estrutura de N-heterociclos aromáticos simétricos que apresentam átomos alternados de carbono e nitrogênio no anel aromático de seis membros. Nas triazinas úteis como herbicidas um dos átomos de carbono do anel está ligado a um átomo de cloro, e os outros dois, a grupos amino [47].

O membro mais conhecido desse grupo é a atrazina mostrada na tabela 3, esta molécula tem sua ação herbicida baseada no bloqueio da fotossíntese das plantas invasoras, as plantas superiores (tal como o milho, cana-de-açúcar, entre outras) possuem maior tolerância às triazinas [47]. O principal risco ecológico de um maior uso da atrazina é a morte de plantas sensíveis em sistemas aquáticos próximos dos campos de cultura e contaminações de efluentes [47].

A atrazina não é removida da água potável por meio de tratamentos convencionais [47]. Dado que o valor de K_{ow} da atrazina é cerca de 10^3 , portanto ocorre certa bioconcentração. A atrazina é um composto com toxicidade pronunciada (seu LD_{50} é aproximadamente 2.000 mg/kg). Estudos clínicos recentes mostram a correlação positiva entre a incidência de câncer e defeitos congênitos em agricultores expostos a altas concentrações deste herbicida [47].

Tabela 3: Propriedades físico-químicas da atrazina [48-49]

Características	
Fórmula molecular	$C_8H_{14}ClN_5$
Estrutura química
Nomenclatura	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina
Massa molecular	215,72 g.mol ⁻¹
Ponto de fusão	175 – 177 °C
Densidade	1,187 g.cm ³ à 20°C
Solubilidade em água	33 µg.mL ⁻¹ à 27 °C
Pressão de vapor	2,89 x 10 ⁻⁷ mmHg à 25°C

A remoção da atrazina dos efluentes urbanos é um dos grandes desafios da atualidade. Já foram propostos diversos tratamentos até o momento, como fotólise [50-51], fotocatálise heterogênea [1-2-52], fotoeletrocatalise [53-54], ozonização [55-56], biodegradação [57], e entre outros.

Diante disso, adotou-se a atrazina como poluente modelo para os estudos de fotocatálise heterogênea empregando o fotocatalisador dióxido de titânio e dióxido de titânio contendo o complexo undecatungstofosfatomanganês(melamina).

2) OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação foi preparar filmes homogêneos e mecanicamente estáveis de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) e de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) contendo undecatungstofosfatomanganês(melamina) depositadas internamente no fotoreator tubular de vidro borossilicato de grande área e testar a fotoreatividade destes filmes frente à atrazina.

3) PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Reagentes e Soluções

3.1.a) Reagentes

Ácido acético glacial (J.T.BAKER)	99,70%
Ácido fosfórico (J.T.BAKER)	85,00%
Ácido perclórico (VETEC)	70,00%
Acetonitrila HPLC (J.T.BAKER)	99,99%
Atrazina (RIEDEL-DE- HAËN)	99,99%
Brometo de tetrapropilamônio (SIGMA-ALDRICH)	98,00%
Cloreto de potássio (MERCK)	99,50%
Desetil-atrazina (RIEDEL-DE- HAËN)	99,98%
Detergente neutro Extran® (MERCK)	
Etanol (QHEMIS)	99,30%
Gás nitrogênio comercial (AGA)	99,90%
2-hidroxi-atrazina (RIEDEL-DE- HAËN)	99,98%
2-Hidroxi-desetil-atrazina (RIEDEL-DE- HAËN)	99,98%
Melamina (SIGMA-ALDRICH)	99,00%
Metanol HPLC (J.T.BAKER)	100,00%
Perclorato de sódio monohidratado (VETEC)	98,00%
Suspensão aquosa de nanopartículas de TiO ₂ 10% wt (SIGMA-ALDRICH)	
Sulfato de manganês (II) monohidratado (MERCK)	99,00%
Tungstato de sódio dihidratado (SYNTH)	99,00%

Foram todos utilizados sem purificação prévia. A água deionizada utilizada nos experimentos foi purificada pelo sistema de purificação de água com osmose reversa (Marconi, MA-1401-COND) obtendo-se uma água com resistividade de 18 $M\Omega.cm^{-1}$.

3.1.b) Solução trabalho da atrazina

A solução trabalho de concentração 10 ppm foi preparada pela solubilização da atrazina em água deionizada e homogeneizada por 30 minutos em um agitador magnético e em seguida por 50 minutos em banho de ultrassom. Esta solução foi empregada nos ensaios de fotólise e fotocatalise heterogênea. Após o preparo esta solução foi armazenada em um balão de vidro borossilicato de 1 L e foi protegida com papel alumínio envolto do balão. A figura 6 mostra a estrutura química da atrazina.

Figura 6: Estrutura química do composto 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como atrazina.

3.1.c) Solução de atrazina em metanol

A solução de concentração 10 ppm foi preparada pela solubilização da atrazina em metanol e homogeneizada por 30 minutos por agitação manual. A partir desta solução estoque de 10 ppm foram realizadas as seguintes diluições de 8, 6, 4, 2 e 1 ppm no intuito de construir uma curva analítica para averiguar a solubilidade da atrazina.

3.1.d) Avaliação da solubilidade da atrazina frente ao solvente metanol

Foi realizado um ensaio para confirmar a solubilidade da atrazina em água através do método de dissolução adotado, pois no início da pesquisa teve-se problema com relação a esta questão. Sabe-se que a solubilidade da atrazina em metanol (15 g.L^{-1} a 25°C) é muito maior que em água (33 mg.L^{-1} a 20°C) [58]. O solvente metanol foi utilizado para obter o coeficiente de absortividade molar (ϵ) e através dele confirmar a solubilidade da atrazina frente a água. A figura 7 reporta os espectros eletrônicos da atrazina em metanol, o método de preparo das soluções está citado no item 3.1.c).

Figura 7: Espectros eletrônicos das soluções de atrazina em metanol nas concentrações: 10 ppm, 8 ppm, 6 ppm, 4 ppm, 2 ppm e 1 ppm.

Para cada espectro foi medida a absorbância máxima no comprimento de onda fixado em 220nm. A partir das absorbâncias e das concentrações molares correspondentes que estão mostrados na tabela 4 foi possível construir uma curva analítica mostrada na figura 8.

Tabela 4: Concentrações molares da atrazina em metanol e a absorbância máxima em um comprimento de onda fixado em 220 nm

[] mol.L ⁻¹	Absorbância máx no λ 220 nm.
0	0
4,63564x10 ⁻⁶	0,23616
9,27128 x10 ⁻⁶	0,39476
18,54260 x10 ⁻⁶	0,73359
27,81380 x10 ⁻⁶	1,11567
37,08510 x10 ⁻⁶	1,51218
46,35640 x10 ⁻⁶	1,80776

Figura 8: Curva analítica da absorbância máxima no comprimento de onda fixado em 220 nm versus as diversas concentrações molares de uma solução de atrazina em metanol.

Nota-se na figura 8, um intervalo linear foi obtido na faixa de concentrações de 1 a 10 ppm, estas concentrações foram transformadas em concentrações molares. Através da curva analítica, obteve-se o valor do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para a atrazina em metanol de $39021 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para o comprimento de onda 220 nm, através deste coeficiente será possível analisar a solubilidade da atrazina frente ao solvente água. Já que este será o solvente nos preparos das soluções de atrazina para os experimentos fotocatalíticos.

3.1.e) Solução de 2-hidroxi-desetil-atrazina

A solução de concentração 10 ppm foi preparada pela solubilização da 2-hidroxi-desetil-atrazina em metanol e homogeneizada por 30 minutos por agitação manual. A partir desta solução estoque de concentração inicial de 10 ppm foram realizadas as seguintes diluições de 8, 6, 4, e 1 ppm no intuito de comparar com os espectros eletrônicos da atrazina obtidos após os ensaios de fotodegradação. Após o preparo esta solução foi armazenada em um balão de vidro borossilicato de 100 mL e foi protegida com papel alumínio envolto do balão. A figura 9 mostra a estrutura química da 2-hidroxi-desetil-atrazina.

Figura 9: Estrutura química do composto 2-Hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como 2-hidroxi-desetil-atrazina.

3.1.f) Solução de desetil-atrazina

A solução de concentração 10 ppm foi preparada pela solubilização da atrazina-desetil em metanol e homogeneizada por 30 minutos por agitação manual. A partir desta solução estoque de concentração inicial de 10 ppm foram realizadas as seguintes diluições de 8, 6, 4, e 1 ppm no intuito de comparar com os espectros eletrônicos da atrazina obtidos após os ensaios de fotodegradação. Após o preparo esta solução foi armazenada em um balão de vidro borossilicato de 100 mL e foi protegida com papel alumínio envolto do balão. A figura 10 mostra a estrutura química da desetil-atrazina.

Figura 10: Estrutura química do composto 2-Amino-4-cloro-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como desetil-atrazina.

3.1.g) Solução de 2-hidroxi-atrazina

A solução de concentração 10 ppm foi preparada pela solubilização da 2-hidroxi-atrazina em metanol e homogeneizada por 30 minutos por agitação manual. Esta solução estoque de concentração inicial de 10 ppm foi usada para preparar as diluições de 8, 6, 4, e 1 ppm no intuito de comparar com os espectros eletrônicos da atrazina obtidos após os ensaios de fotodegradação. Após o preparo esta solução foi armazenada em um balão de vidro borossilicato de 100 mL e foi protegida com papel alumínio envolto do balão. A figura 11 mostra a estrutura química da 2-hidroxi-atrazina.

Figura 11: Estrutura química do composto 2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, citada no texto como 2-hidroxi-atrazina.

3.1.h) Suspensão das nanopartículas de dióxido de titânio.

Foi preparada pela diluição da suspensão aquosa de nanopartículas de dióxido de titânio (mistura anatase e rutila) em água deionizada na proporção $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 1:20 (v/v).

3.2) Sínteses dos Lacunares

3.2.a) Síntese do complexo $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

O procedimento seguido foi semelhante ao utilizado por Contant [59]. A uma solução, contendo 90,75 g de tungstato de sódio dihidratado em 150 mL de água deionizada em béquer boca larga 250 mL de vidro borossilicato, adicionou-se 25 mL de ácido fosfórico 1 mol. L^{-1} e 44 mL de ácido acético glacial. A mistura foi aquecida sob refluxo por 1 hora. Após esse tempo, adicionou-se 30 g de cloreto de potássio sólido. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente, onde se obteve um precipitado branco que foi filtrado sob cadinho filtrante de placa de vidro sinterizada a vácuo, e seco ao ar. O precipitado foi recristalizado em uma solução de cloreto de potássio $1 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} em pH 3,0 (pH ajustado com HClO_4 diluído).

3.2.b) Síntese do complexo $K_5[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]$.

O procedimento seguido foi análogo ao reportado por Tourné [60]. 0,5 mmol de $K_7[PW_{11}O_{39}].14H_2O$ (1,60 g) foi dissolvido em 5 mL de água e aquecido até 60°C em béquer de 25 mL. Após a dissolução total, 0,5 mmol de sulfato de manganês (II) monohidratado (0,1 g) foi adicionado à solução e a mistura foi aquecida por mais 10 minutos. Deixou a solução resfriar em temperatura ambiente e após 5 dias notou a formação de cristais marrons.

3.2.c) Síntese do complexo $[(C_3H_7)_5N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$

O procedimento seguido foi adaptado do descrito por Simões [61]. A descrição é dada a seguir: 0,95 mmol de $K_5[PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)]$ (2,80 g) foram dissolvidos em 10 mL de água e aquecidos até 70°C. Em seguida foi adicionado 5 mmols brometo de tetrapropilamônio (TPABr) (1,60 g) ao meio e a mistura aquecida por mais 5 minutos.

O precipitado $[(C_3H_7)_5N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ foi filtrado e seco ao ar. O mesmo foi posteriormente recristalizado em água, onde pequenos cristais marrons são obtidos após 4 ou 5 dias. O intuito de se substituir o cátion de potássio por tetrapropilamônio foi melhorar a solubilidade do complexo, pois, os complexos cujo contra-íon era potássio mostravam-se pouco solúveis em água e solventes orgânicos. A substituição do cátion potássio por TPA aumenta consideravelmente a solubilidade dos complexos em água e solventes orgânicos.

3.2.d) Síntese do complexo $[(C_3H_7)_5N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$

Iniciou-se dissolvendo 0,5 mmol de $[(C_3H_7)_5N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ (1,84 g) em 10 mL de água e aquecido até 60°C. 0,5 mmol de melamina (0,06 g) foram adicionados à solução e a mistura aquecida por mais 10 minutos. Em seguida, uma pequena porção (aproximadamente 1 mg) de brometo de tetrapropilamônio foi adicionada à solução para garantir que a precipitação ocorresse. Com o resfriamento à temperatura ambiente da solução, um precipitado amarelo claro foi recolhido por filtração a vácuo, lavado com etanol e seco ao ar. O mesmo foi posteriormente recristalizado em água e cristais amarelos foram recolhidos após 4 ou 5 dias.

3.3) Equipamentos e Técnicas Experimentais

3.3.a) Sistema e Reator Fotocatalítico

Os ensaios de fotocatalise heterogênea foram conduzidos em um reator de dois compartimentos projetado durante a execução do projeto a partir de um reator projetado pelo Grupo mostrado na figura 12 com capacidade total 305 mL. O compartimento (3) possui um volume de 153 mL e uma área geométrica interna de 136 cm^2 e o compartimento (7) possui um volume de 152 mL. Este reator possui um sistema de homogeneização através de um agitador magnético e o processo de fotocatalise ocorre no compartimento (3).

Figura 12: Sistema e reator fotocatalítico utilizados nos experimentos de fotocatalise e fotólise: (1) sepo para retirar alíquotas; (2) as linhas tracejadas mostram a área de iluminação efetiva; (3) cela fotocatalítica (borossilicato com filme de TiO_2) ou quartzo; (4) registro de controle de fluxo; (5) agitador magnético; (6) pulga magnética; (7) compartimento para homogeneização; (A) e (B) indica o sentido do fluxo.

3.3.b) Imobilização das Nanopartículas de Dióxido de Titânio

Foi utilizada uma suspensão aquosa de nanopartículas de dióxido de titânio. Primeiramente, a superfície da cela de borossilicato foi limpa com detergente neutro

Extran® diluído a 4% (v/v) durante 24 horas. Após ser lavado com água deionizada o suporte foi transferido para uma estufa a 100 °C por 1 hora e posteriormente resfriado ao ar. A suspensão aquosa de nanopartículas de dióxido de titânio foi transferida para o suporte ocupando todo o seu volume interno como mostra a figura 13: (A). Deixou-se em repouso por 5 minutos no intuito de formar um filme de nanopartículas de TiO₂, então a suspensão foi removida através de um sifão.

Prosseguindo a cela fotocatalítica foi colocada em uma estufa a 100 °C por 10 minutos e finalizando deixou-a resfriar naturalmente até a temperatura ambiente. A figura 13: (B), reporta o antes (a) e depois da adição (b) das nanopartículas de TiO₂. Para a célula modificada com lacunar foi repetido todo o procedimento acima com uma solução 1x10⁻³ mol.L⁻¹ do complexo lacunar de manganês ligado a melamina.

Figura 13: (A): Sistema para a formação de filmes na área interna da cela: (1) sifão; (2) cela de borossilicato; (3) pêra de sucção (obter uma pressão negativa); (4) tubo de vidro na forma de T; (5) béquer (reservatório de coleta); (6) mecanismo de movimento vertical (eixo Y). (B): celas de borossilicato: (a) cela sem nanopartículas de dióxido de titânio; (b) cela com formação de um filme de nanopartículas de dióxido de titânio

3.3.c) Sistema e Cella Fotocatalítica e Fotólise

O ensaio fotocatalítico foi realizado utilizando uma cela cilíndrica de borossilicato recoberta internamente com nanopartículas de dióxido de titânio e nanopartículas de dióxido de titânio modificada com o complexo lacunar de

manganês ligado a melamina. O ensaio de fotólise foi realizado utilizando uma cela cilíndrica de quartzo de dimensões similares a acima. Em ambos os sistemas foram utilizados soluções aquosas de atrazina e uma fonte de radiação UV.

3.3.d) Fonte de Radiação UV

Utilizou-se como fonte de radiação UV nos experimentos de fotólise e fotocatalise heterogênea uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W (OSRAM) desprovida do bulbo externo. Para evitar a propagação da radiação UV para todas as direções esta lâmpada foi instalada no interior de um suporte metálico retangular com uma abertura na frente de dimensão: 45 x 97 mm mostrado na figura 14.

Figura 14 : Suporte metálico com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W (OSRAM) desprovido do bulbo externo.

3.3.e) Radiometria

Foi realizada medida de irradiância da lâmpada durante 1 hora, no qual apresentou uma fluência na região do UV-A (315 a 400 nm) de $165,73 \text{ mW.cm}^{-2}$ e na região do UV-B (280 a 315 nm) de $35,221 \text{ mW.cm}^{-2}$. Estes valores foram determinados posicionando-se a fonte luminosa exatamente a 13,5 cm do detector

do radiômetro SOLAR LIGHT modelo PMA2100. A lâmpada e o radiômetro utilizados podem ser observados na Figura 15.

Figura 15: Fonte de radiação UV e radiômetro: (1) detector do radiômetro; (2) radiômetro; (3) fonte de radiação UV.

3.3.f) Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis)

Os espectros nessas regiões foram obtidos em solução aquosa e metanol; e em placas de quartzo, quartzo recoberto com nanopartículas de dióxido de titânio e vidro borossilicato, empregando-se um espectrofotômetro JASCO modelo V630 disponível na Central de Análises Químicas do IQSC – USP. Foram usadas cubetas de quartzo, de caminho óptico de 1 cm, para a aquisição dos espectros. O intuito de usar esta técnica foi para compreender melhor a interação da matéria com a radiação UV e acompanhar os ensaios de fotodegradação, catalisado por um filme de nanopartículas de dióxido de titânio adsorvidos na cela cilíndrica de borossilicato.

3.3.g) Espectroscopia Raman

Os espectros nessas regiões foram obtidos em compostos sólidos, empregando-se um espectrofotômetro HR P2-785 (LAMBDA SOLUTIONS, EUA) irradiando a amostra em 785 nm disponível na Central de Análises Químicas do

IQSC – USP acoplado a um acessório de Micro-Raman com posicionador XYZ LSI-DM 1 (LAMBDA SOLUTIONS, EUA). A potência do laser usada foi de 785 nm a 36 mW.

3.3.h) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Os filmes também foram caracterizados por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X. As medidas foram realizadas pela Profa.Dra. Ana Maria Rego do Instituto Superior Técnico (IST) de Lisboa em Portugal com um espectrômetro XSAM (KRATOS) em modo de transmissão fixa (FAT), com energia de passagem de 20 eV e radiação não monocromatizada (linhas MgK α com energia 1253.6 eV). A potência de trabalho da fonte foi 120 W (12 kVx10 mA). As análises foram feitas em Ultra-Alto Vácuo (UHV), com pressão na câmara igual a 10^{-7} Pa. Os ajustes das curvas, perfis de pseudo-Voigt (produtos de Gaussiana e Lorentziana), foram feitos por um método de mínimos quadrados não lineares usando um programa comercial – o XPSEAK41. Para a correção dos efeitos de carregamento eletrostático foi usada a energia de ligação do W 4f_{7/2} igual a 36.7 eV.

3.3.i) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi realizada uma imagem do filme metalizado com Au das nanopartículas de TiO₂ adsorvidas no vidro borossilicato obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 20.000X e tensão 20kV usando o detector de elétrons secundários. Empregou-se um Microscópio LEO modelo 440 e metalizador BALTEC méd 020 disponível na Central de Análises Químicas do IQSC – USP.

3.3.j) Análise Elementar (CHN)

As análises dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio tiveram como objetivo auxiliar na caracterização dos complexos: $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ foram realizadas com CHNS-O modelo EA 1110 (CE INSTRUMENTS, Itália), disponível na Central de Análises Químicas do IQSC – USP.

3.3.k) Análise do Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)

Foi realizada a análise de carbono orgânico total para avaliar a porcentagem de mineralização, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica (no caso, da atrazina) em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos, para isso foi empregado um TOC – V CPH da SHIMAZU do laboratório de Química Ambiental do IQSC-USP.

3.3.l) Voltametria Cíclica (VC)

Para o experimento de voltametria cíclica foi utilizado um potenciostato PGSTAT30 AUTOLAB (ECOCHEMIE, Holanda). As medidas foram realizadas numa célula eletroquímica convencional constituída por três eletrodos: eletrodo trabalho (carbono vítreo), eletrodo de referência (calomelano saturado) e contra-eletrodo (fio de platina). Cada uma das soluções na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dos complexos: $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ foi preparada em perclorato de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH = 5,0 ajustado com ácido perclórico. Prosseguindo, a desaeração da solução foi feita por borbulhamento com gás nitrogênio por 25 minutos. O eletrodo de carbono vítreo foi removido e polido com auxílio de uma solução abrasiva de alumina de $0,3 \mu\text{m}$ sobre um feltro entre

cada determinação. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica para verificar o comportamento eletroquímico dos complexos.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Caracterizações para os complexos $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$

4.1.a) Análise do teor de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio para os complexos $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$

Foi realizado a análise elementar dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) para os complexos sintetizados descritos nos itens 3.2.c e 3.2.d.

Utilizando o equipamento citado no item 3.3.j, foi possível medir a composição destes três elementos. Os dados adquiridos estão registrados na tabela 5 para o complexo $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e na tabela 6 para o complexo $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$. Analisando a tabela 5 e a tabela 6 observa-se uma disparidade ao valor teórico calculado para o elemento carbono em relação ao valor experimental. Isso pode ser devido à troca ineficiente do TPA com os cátions K^+ , uma hipótese a ser analisada é a troca de apenas 4 TPA restando um potássio no complexo. Prosseguindo com esta hipótese, foram calculadas massas moleculares cujas estruturas teóricas possuísem 4 TPA e um potássio, estes valores estão mostrados na tabela 5 e 6.

Tabela 5: Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio teóricos e experimentais para o complexo $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e para a troca de apenas 4 TPA restando um cátion de K^+ para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$

Composto	Valor teórico			Valor			Desvio		
				experimental			percentual (%)*		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$	19,6	3,9	1,9	16,1	3,7	1,6	-21,7	-5,4	-18,8
$K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$	16,3	3,3	1,6	16,1	3,7	1,6	-1,2	10,8	0,0

Desvio percentual = $[(\text{valor experimental} - \text{valor teórico}) / \text{valor teórico}] * 100$

Tabela 6: Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio teóricos e experimentais para o complexo $[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ e para a troca de apenas 4 TPA restando um cátion de K^+ para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$

Composto	Valor teórico			Valor			Desvio		
				experimental			percentual (%)*		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$[(C_3H_7)_4N]_5PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$	19,9	3,9	4,0	16,5	3,6	4,0	-20,6	-8,3	0,0
$K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$	17,1	3,3	3,9	16,5	3,6	4,0	-3,6	8,3	2,5

Desvio percentual = $[(\text{valor experimental} - \text{valor teórico}) / \text{valor teórico}] * 100$

Nota-se que a hipótese formulada com os complexos contendo 4 TPA ($[(C_3H_7)_4N]$) e um potássio mostrados na tabela 5 e na tabela 6, apresentam valores mais condizentes com os valores experimentais. Na figura 16, apresentam um histograma como as porcentagens dos elementos: carbono, hidrogênio e nitrogênio com quatro formulas mínimas propostas. Portanto pode se estimar que no complexo em questão, há a presença de quatro cátions TPA e um cátion K.

Figura 16: Histograma das porcentagens dos elementos (C),(H) e (N) em relações as formulas mínimas propostas.

4.1.b) Comportamento eletroquímico dos complexos

$K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$ e $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ em solução

A figura 17 mostra o voltamograma cíclico para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ em solução aquosa de $NaClO_4$ 0,1 mol.L⁻¹ em pH = 5,0, obtidos através do equipamento citado no item 3.3.I. Nota-se a presença de processo redox negativos e outros processos em potencias mais positivos. Os processos redox mais negativos são atribuídos a processos de redução do W (VI) / W (V) e os processos mais positivos são atribuídos ao manganês.

As equações químicas a seguir representam as reações que ocorrem nestes potenciais [43]:

Figura 17: Voltamogramas cíclicos para a solução $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6) 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaClO_4 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH} = 5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

Os voltamogramas cíclicos para a região do manganês mostram a existência de dois processos redox nomeados na figura 18. O primeiro processo está representado nos potenciais em I e I' e o segundo nos potenciais II e II'. Sadakane [43] tem observado para $\text{KSiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})$ a presença de dois processos quase reversíveis atribuídos a Mn(III)/Mn(II) e Mn(III)/Mn(IV) . O deslocamento dos pares redox no complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ para potenciais mais baixos é uma evidência da coordenação da melamina ao Mn do complexo Lacunar. A melamina sendo uma base mais forte que a água injeta maior densidade eletrônica no Mn o

que resulta num $E_{\text{Mn(III)/Mn(II)}}$ mais negativo, ou seja, uma redução menos espontânea do Mn(III) no lacunar com melamina em relação àquele com água. Tendência similar foi observado por Toma em pentacianoferratos e derivados de piridina [62].

Figura18: Voltamogramas cíclicos para as soluções de $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (curva preta) e $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (curva vermelha) ambas em solução de NaClO_4 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH} = 5,0$ (via ácido perclórico). O eletrodo trabalho foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

Baseado nos resultados de caracterizações obtidos a partir da análise de C, H, N e dos experimentos de voltametria cíclica obteve-se as formulas mínimas dos compostos $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ e $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$.

4.1.c) Espectroscopia Raman para o complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39} \cdot 14H_2O$

Após efetuar a síntese descrita no item 3.2.a, obteve-se um sólido homogêneo no formato de pequenos cristais transparentes com hábito cristalino octaédrico. A espectroscopia Raman foi utilizada para auxiliar na caracterização deste complexo utilizando o equipamento citado no item 3.3.g. O espectro obtido está mostrado na figura 19.

Figura 19: Espectro Raman para o complexo $K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39} \cdot 14H_2O$

Na tabela 7 estão apresentados às atribuições de algumas das principais bandas vibracionais deste complexo.

Tabela 7: Posições e atribuições das principais bandas do espectro Raman da figura 19 [63]

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
986	Deformação axial assimétrica W-O _t
898	Deformação axial assimétrica W-O _{2c1} -W, W-O _{2c1} -W
518	Deformação angular W-O _{2c1} -W, W-O _{2c2} -W
433	Deformação angular W-O _{2c1}
475	Deformação angular W-O _{2c1} -W, W-O _{2c2} -W, O-P-O
216	Deformação angular O _{2c1} -W-O _t , W-O _{2c1} -W

4.1.d) Espectroscopia Raman para o complexo K[(C₃H₇)₄N]₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂)

Após efetuar a síntese descrita no item 3.2.c, obteve-se um sólido homogêneo na forma de pó marrom. A espectroscopia Raman foi utilizada para auxiliar na caracterização deste complexo.

Como o complexo K[(C₃H₇)₄N]₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂), TPALacMn, foi gerado a partir do complexo K_{7-x}Na_xPW₁₁O₃₉, nota-se que as bandas características das vibrações de [PW₁₁O₃₉], estão próximas às do composto precursor, desta forma pode-se usar a tabela 7 para atribuir as bandas principais do complexo K[(C₃H₇)₄N]₄PW₁₁O₃₉Mn(OH₂) em comprimento de onda menores que 1000 cm⁻¹. No entanto, observa-se um deslocamento da banda atribuída ao estiramento W-O_t de 986 nm para 972 nm devido à coordenação do metal Mn na lacuna da rede do clusters como pode ser observado na figura 20.

Figura 20: Espectro Raman para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(OH_2)$

O deslocamento para menor energia do modo de deformação axial atribuído ao grupo $W-O_t$ após a coordenação do íon Mn na lacuna pode ter duas origens: a) mudança do grau de covalência da ligação $W-O_t$ pela coordenação do Mn^{2+} ou Mn^{3+} à lacuna, b) aumento da massa reduzida do sistema pelo acoplamento da vibração Mn-O com a vibração $W-O_t$. O primeiro efeito afeta positivamente a constante de força da ligação, portanto, deve levar a um aumento da energia da vibração e do seu número de onda com a eletronegatividade de Sanderson do cátion metálico [64].

Como observa-se na figura 21, justamente o deslocamento no sentido contrário para o TPALacMn em relação ao Lac, este não deve ser o efeito preponderante. O deslocamento observado deve ser função do aumento da massa reduzida do sistema em função do acoplamento do modo vibracional da ligação Mn-O com a $W-O_t$ confirmando a coordenação do metal ao Lac.

Na tabela 8 e Figura 20 estão apresentados as atribuições das bandas acima de 1000 cm^{-1} características do cátion molecular $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$ oriundo do composto brometo de tetrapropilamônio e usado para precipitar o lacunar.

Tabela 8: Posições e atribuições das principais bandas característica do TPA do espectro Raman da figura 20 [65]

$[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]$	atribuição
1031	Deformação angular CH_2
1106	Wag (agitação) CH_2
1141	Torção CH_2
1321	Torção CH_2
1450	Estiramento axial C-C

Figura 21: Espectro Raman para o complexo $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (em vermelho) $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH}_2)$ (em preto).

4.1.e) Espectroscopia Raman do complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$

Após efetuar a síntese descrita no item 3.2.d, obteve-se um composto homogêneo no estado sólido (pó de cor marrom) por filtração que não foi possível cristalizar. A espectroscopia Raman foi utilizada para auxiliar na caracterização deste complexo.

Como já foi justificado anteriormente a tabela 7 também será utilizada para este complexo para atribuir as principais bandas com número de ondas menores que 1000 cm^{-1} exceto para o número de onda 686 cm^{-1} e para números de ondas maiores que 1000 cm^{-1} , pois estas regiões são características do cátion tetrabutilamônio, ver Tabela 8.

Figura 22: Espectro Raman para o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$.

Tabela 9: Posições e atribuições das principais bandas do espectro Raman da figura 22 [66]

[(C ₃ N ₆ H ₆)]	atribuição
686	Deformação simétrica do anel s-triazínico (Respiração do anel), desdobramento do NH ₂

O espectro vibracional da melamina pura possui uma banda em 676 cm⁻¹ característica do modo vibracional chamado de respiração do anel s-triazínico e da deformação angular fora do plano (*rocking*) do grupo NH₂. Scholz e Wokaun realizaram estudos de espectroscopia Raman com complexos de triazinas com platina. A coordenação do metal com o composto triazínico causou um deslocamento da banda de respiração do anel triazínico de 2 cm⁻¹ a 26 cm⁻¹ para maior número de onda após a coordenação da triazina aos metais [67]. Na figura 22 observa-se um deslocamento de 10 cm⁻¹ para maior número de onda vibracional de respiração do anel em relação ao mesmo modo na melamina livre. É possível, então, concluir que há coordenação da melamina ao Mn do complexo lacunar.

4.2) Caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio

4.2.a) Espectroscopia Raman das nanopartículas de dióxido de titânio na forma sólida

O espectro Raman do pó de nanopartículas é apresentado na Figura 23, onde se observam as bandas características do TiO₂ nas suas duas fases cristalinas mais comuns: a anatase e a rutila.

Figura 23: Espectro Raman das nanopartículas de dióxido de titânio, mistura Anatase e Rutile.

Na tabela 10 estão resumidas as atribuições de algumas das principais bandas das nanopartículas de dióxido de titânio.

Tabela 10 Posições e atribuições das principais bandas do espectro Raman da figura 23 [68]

Fase	Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições dos modos vibracionais
Anatase	198	B_{1g} , A_{1g}
	398	B_{1g}
	515	E_g
	640	E_g
Rutile	448	E_g
	612	A_{1g}

Analisando o espectro da figura 23 nota-se que a fase anatase apresenta bandas mais intensas que a fase rutila, desta forma pode se deduzir que há uma maior porcentagem da fase anatase em relação a rutila na mistura usada neste trabalho. Para esse tipo específico de aplicação, ou seja, a fotocatalise a fase anatase do TiO_2 é mais ativa que a Rutila [14-15].

4.2.b) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X dos filmes de nanopartículas de dióxido de titânio

As figuras 24 e 25 ilustram os espectros exploratórios de XPS para filmes contendo nanopartículas de dióxido de titânio e nanopartículas de dióxido de titânio contendo lacunar com manganês (II), coordenados à melamina, ambos os filmes foram suportados em um filme de titânio evaporado sobre aço. O equipamento utilizado esta para aquisições dos espectros está citado no item 3.3.h.

Através dos espectros foi possível constatar e identificar os elementos mais relevantes presentes nas amostras.

Na figura 24 nota-se a presença das nanopartículas de dióxido de titânio adsorvidas sobre o suporte, desta forma pode se afirmar que houve imobilização das nanopartículas TiO_2 no suporte, uma vez que os picos $\text{Ti}2p$ e $\text{O}1s$ foram observados.

Figura 24: Espectro exploratório de XPS para o filme de nanopartículas de dióxido de titânio suportadas em filme de titânio evaporado sobre aço.

Na figura 25 nota-se a presença das nanopartículas de dióxido de titânio contendo Lacunar com manganês coordenado à melamina sobre o suporte, confirmando a imobilização das nanopartículas de TiO_2 contendo o complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ pois, os picos de fotoemissão dos elétrons provenientes dos níveis W4f, W4d foram observados.

O pico de fotoemissão do nível 2p do cromo, Cr2p, indica que o filme não recobre toda a superfície, pois esta linha de fotoemissão é referente ao substrato (aço inox). Fica claro que o filme deve adotar uma topografia de ilhas formadas por aglomerados de nanopartículas. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X é uma

técnica de análise de superfície, apenas uma fina camada de cerca de 100 Å é observada por esta técnica. Portanto, para observar o sinal proveniente do substrato, seria necessário que o filme não fosse contínuo, ou seja, o crescimento do filme fosse vertical e não horizontal.

Figura 25: Espectro exploratório de XPS para o filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo Lacunar com manganês (II) coordenado à melamina suportadas em filme de titânio evaporado sobre aço.

4.2.c) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 26 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme metalizado com ouro das nanopartículas de dióxido de titânio adsorvidas em um suporte inerte (vidro borossilicato) em um aumento de 20.000 vezes, para este experimento foi utilizado o equipamento citado no item 3.3.i. Através do qual se pode ter uma noção da morfologia da amostra. Observa-se que as nanopartículas de dióxido de titânio estão adsorvidas ao suporte na forma de aglomerados com uma distribuição descontínua e formando aglomerados de tamanhos variados. Desta forma, a morfologia encontrada por microscopia justifica a presença do pico de fotoemissão do Cr2p que indicava a presença de um filme em forma de ilhas de aglomerados na seção sobre XPS.

Figura 26: Imagem do filme metalizado com Au das nanopartículas de TiO_2 adsorvidas no vidro borossilicato obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 20.000X e tensão 20kV usando detector de elétrons secundários.

4.3) Estudos da interação da radiação UV com a matéria

4.3.a) Espectro eletrônico do borossilicato, do quartzo, de um filme de nanopartículas de TiO_2 adsorvidas numa placa de quartzo e de uma solução aquosa de atrazina

A figura 27 mostra os espectros eletrônicos: do vidro borossilicato, do quartzo, de um filme de nanopartículas de TiO_2 adsorvidas em uma placa de quartzo e de uma solução aquosa de atrazina na concentração 8,8 ppm, para este experimento foi utilizado o equipamento citado no item 3.3.f. Este espectro comprova a necessidade de se usar a cela de vidro borossilicato como suporte inerte para as nanopartículas de TiO_2 , pois o mesmo age como um filtro da radiação UV-C e UV-B impedindo que a atrazina sofra uma fotólise direta. Como pode ser visto no espectro o vidro borossilicato permite a passagem da radiação UV-A, possibilitando a fotoativação do catalisador TiO_2 que ocorre em comprimentos de onda menores ou iguais a 380 nm [18].

Figura 27: Espectro eletrônico do borossilicato, do quartzo, de um filme fino de nanopartículas de TiO₂ adsorvidas numa placa de quartzo e de uma solução aquosa de atrazina.

Por esta razão teve-se o cuidado de realizar alguns experimentos que comprovassem essas afirmações:

- Atrazina sofre fotólise direta,
- O vidro borossilicato pode filtrar a radiação eletromagnética UV-C e UV-B evitando a fotólise direta da atrazina,
- A atrazina não sofre decomposição térmica nas condições do experimento,

4.3.b) Avaliação da fotólise direta da atrazina

O primeiro ensaio realizado foi a fotólise direta de uma solução aquosa de atrazina de concentração 8,8 ppm. Como está mostrado na figura 27, a atrazina possui duas bandas, uma em 220 nm de maior intensidade e outro em 265 nm de menor intensidade, por isso utilizou-se uma cela de quartzo que permitisse a passagem da radiação nos comprimentos de ondas UV-C, UV-B e UV-A. A cela fotolítica mostrada no item 3.3.b figura 13 (B) imagem (a) foi conectada no reator mostrado no item 3.3.a e a fonte de radiação UV utilizada, item 3.3.d. O ensaio foi conduzido por um tempo de 6 horas e os espectros eletrônicos obtidos estão representados na figura 28. O espectro de transição eletrônica da atrazina no tempo inicial mostra duas bandas uma mais intensa em 220 nm e outra mais fraca em 265 nm, a banda em 220 nm ocorre devido à transição eletrônica de π para π^* e a banda em 265 nm ocorre devido a transição eletrônica de n para π^* [69]. Segue espectro de transição eletrônica de uma solução aquosa de atrazina na concentração de 8,8 ppm.

Figura 28: Espectro eletrônico de uma solução aquosa de atrazina 8,8 ppm.

Foram retiradas alíquotas de 3 ml a cada hora, sendo que estas eram novamente injetadas no fotoreator após a medida. Como pode se observar na figura 28 após uma hora ocorre um decaimento da absorbância junto com um deslocamento das bandas características da atrazina de 220 nm e 265 nm, evidenciando uma degradação parcial da atrazina através da irradiação direta promovendo a fotólise.

4.3.c) Avaliação da ação do vidro borossilicato como filtro das radiações UV-C e UV-B evitando-se a fotólise direta

O segundo ensaio realizado foi para avaliar a eficácia do vidro borossilicato como um filtro da radiação UV-C e UV-B evitando assim uma fotólise direta da atrazina. O sistema foi montado da mesma forma que o descrito no item 4.3.b, mas a cela de quartzo foi substituída por uma cela de vidro borossilicato. O ensaio foi conduzido por um tempo de 6 horas, os espectros eletrônicos obtidos podem ser observados na figura 29.

Figura 29: Espectro eletrônico de uma solução aquosa de atrazina 7,7 ppm.

Como os espectros de transições eletrônicas não tiveram deslocamento nos comprimentos de ondas e praticamente não houve diminuições nas intensidades de absorbância para os comprimentos de onda de 220 nm e 265 nm. Conclui-se que

não houve degradação significativa da atrazina em solução aquosa, evidenciando o bloqueio das radiações UV-C e UV-B pela cela de vidro borossilicato, impedindo uma fotólise direta.

Portanto o vidro borossilicato será utilizado no experimento por ser um suporte inerte, filtra de forma significativa a radiação UV-C e UV-B, desta forma pode se avaliar a ativação do fotocatalisador nanopartículas de dióxido de titânio, tornando possível estudar sua fotoreatividade.

4.3.d) Avaliação da decomposição térmica da atrazina

O terceiro ensaio realizado foi para avaliar se uma solução aquosa de atrazina poderia sofrer decomposição térmica. Em um béquer de vidro borossilicato de volume 100 mL foi adicionado 80 mL de uma solução aquosa de atrazina 10 ppm, a boca do béquer foi tampada com papel alumínio e através de um pequeno orifício foi introduzido um termômetro, a solução foi aquecida com o auxílio de uma chapa aquecedora até entrar em ebulição 98°C, o sistema permaneceu sobre aquecimento por 1 hora. Em seguida, deixou-a resfriar até atingir a temperatura ambiente. O experimento prosseguiu com as medidas espectroscópicas com uma fração da solução que não sofreu aquecimento e outra que sofreu. Os espectros eletrônicos obtidos podem ser observados na figura 30.

Figura 30: Espectro eletrônico de uma solução aquosa de atrazina 10 ppm.

Como está mostrado na figura 30, ocorreu à sobreposição dos espectros da solução aquosa da atrazina sem aquecimento com a solução com aquecimento, desta forma, não observou mudança na intensidade de absorção e no comprimento de onda. Conclui-se que nestas condições, a solução aquosa de atrazina não sofre degradação.

4.4 Experimento para testa a fotoatividade de filmes de nanopartículas de dióxido de titânio e nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo $K[(C_3H_7)_4N]_4PW_{11}O_{39}Mn(C_3N_6H_6)$ em cela de vidro borossilicato

4.4.a) Ensaio (1) - Filme de nanopartículas de dióxido de titânio, com duração de 12 horas.

Este experimento tem como objetivo testar a atividade fotocatalítica de um filme de nanopartículas dióxido de titânio adsorvidas na superfície interna de um cilíndrico de vidro borossilicato (cela) frente a uma solução aquosa de atrazina.

Prosseguiu a cela fotolítica mostrada no item 3.3.b figura 13 (B) imagem (b) foi conectada no reator mostrado no item 3.3.a e a fonte de radiação UV utilizada, está citada item 3.3.d. A solução aquosa de atrazina na concentração de 10 ppm foi colocada dentro do reator. O ensaio foi conduzido por um tempo de 12 horas onde, a cada 2 horas foram retiradas alíquotas de 3 ml para análise, sendo que após a realização da medida a alíquota foi devolvida ao reator. Os espectros de transições eletrônicos obtidos estão representados na figura 31.

Figura 31: Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm, ensaio 1.

Como pode ser visto na figura 31, o espectro inicial (tempo zero) mostra as bandas em 220nm e 265nm, ao termino do experimento, como está mostrada na fecha (I), ocorreu um decaimento gradual da intensidade de absorbância, onde o valo no tempo 0 (zero) foi 1,78 após 12 horas foi 1,03 para o comprimento de onda fixado 220 nm. Na fecha (II) nota-se que uma queda da absorbância junto com um pequeno deslocamento para comprimento de onda menor que 265 nm, levando a um pequeno aumento da intensidade de absorbância como mostra a fecha (III).

Desta forma, houve uma diminuição da atrazina ao longo do processo gerando uma mistura de compostos degradados da atrazina.

Através dos espectros eletrônicos que estão mostrados na figura 31 foi possível estimar as concentrações da solução aquosa de atrazina que sofreu degradação, utilizando o coeficiente de absortividade molar descrito no item 3.1.d e

da a absorbância no comprimento de onda fixo em 220 nm. Assim, foi possível estimar a porcentagem de degradação da atrazina frente sua estrutura inicial, ou seja sua degradação parcial. Estes dados estão mostrados na tabela 11.

Tabela 11: Valores estimados para a concentração e porcentagem de degradação da atrazina frente a sua estrutura inicial. Ensaio 1

Tempo em horas	Absorbância em 220 nm	Concentração em ppm	Porcentagem de degradação da atrazina**
0	1,78	9,84	0,0
2	1,56	8,62	12,4
4	1,36	7,52	23,6
6	1,22	6,74	31,5
8	1,14	6,30	36,0
10	1,08	5,97	39,3
12	1,03	5,69	42,2

* $\epsilon = 39021 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, ** soma da degradação parcial e da mineralização.

4.4.b) Ensaio (2) – Filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ com duração de 12 horas.

Este experimento tem como objetivo testa a atividade fotocatalítica de um filme de nanopartículas dióxido de titânio contendo o complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ adsorvidas na superfície interna de um cilindrado de vidro borossilicato (cela) frente a uma solução aquosa de atrazina. Prosseguiu, a cela fotolítica mostrada no item 3.3.b figura 13 (B) imagem (b) foi conectada no reator mostrado no item 3.3.a e a fonte de radiação UV utilizada, item 3.3.d. A solução aquosa de atrazina na concentração de 10 ppm foi colocada dentro do reator. O ensaio foi conduzido por um tempo de 12 horas onde, cada 2 horas foram retiradas alíquotas de 3 mL para análise, sendo que após a realização da medida a

alíquota foi injetada novamente ao reator, os espectros de transições eletrônicas obtidos estão representados na figura 32.

Figura 32: Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm, ensaio 2.

Analisando a figura 32, o espectro inicial (tempo zero) mostra as bandas nas formas de picos em 220nm e 265nm, ao termino do experimento, como esta mostrada na fecha (I), ocorreu uma diminuição gradual da intensidade de absorbância, onde o valor no tempo 0(zero) foi 1,79 após 12 horas foi 0,99 para o comprimento de onda fixado 220 nm. Na fecha (II) nota-se que uma diminuição da intensidade de absorbância junto com um pequeno deslocamento para comprimento de onda menor que 265 nm levando a um pequeno aumento da intensidade de absorbância como mostra a fecha (III). Desta forma pode se estimar que houve uma diminuição da concentração inicial da atrazina, gerando uma mistura de compostos oriundos da degradação parcial da atrazina.

Através dos espectros eletrônicos que estão mostrados na figura 32 foi possível estimar a porcentagem de degradação da atrazina frente sua estrutura inicial. Estes dados estão mostrados na tabela 12.

Tabela 12: Valores estimados para a concentração e porcentagem de degradação da atrazina frente a sua estrutura inicial. Ensaio 2

Tempo em horas	Absorbância em 220 nm	Concentração em ppm	Porcentagem de degradação da atrazina**
0	1,79	9,90	0,0
2	1,68	9,29	6,2
4	1,46	8,07	18,5
6	1,28	7,08	28,5
8	1,14	6,30	36,4
10	1,06	5,86	40,8
12	0,99	5,47	44,7

* $\epsilon = 39021 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, ** soma da degradação parcial e da mineralização.

4.4.c) Comparando a fotodegradação dos ensaios 1 em relação ao 2.

Comparando os espectros eletrônicos da fotodegradação da solução aquosa de atrazina induzida por um filme de nanopartículas de dióxido de titânio mostrado na figura 31 com os espectros eletrônicos da solução de atrazina induzida por um filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ mostrado na figura 32. Na figura 33 os espectros da solução aquosa de atrazina submetida à fotocatalise por um filme de dióxido de titânio ,NP x e um filme de dióxido de titânio contendo o complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$, Lac x, onde x é o tempo de ensaios de fotocatalise que variou entre 0 (zero), 4, 8 e 12 horas. Já após 4 horas de ensaios de fotocatalise observa-se que os espectros das soluções em contato com o filme Lac apresentam uma queda de intensidade menos pronunciada.

Paralelamente, observa-se uma tendência do centróide da banda em sofrer um deslocamento hipsocrômico. Após 8 horas de fotocatalise, as soluções nos dois procedimentos fotocatalíticos levam a um alargamento da banda em 220 nm, provavelmente em função de um componente em 212 nm. Na solução submetida à fotocatalise com filme de nanopartículas de dióxido de titânio contendo o complexo lacunar, filme Lac, a banda em 212 nm parece ser mais intensa que a banda em 220 nm. Após 12 horas, nota-se que os espectros são muito semelhantes com bandas em 212 e 230 nm, entretanto na solução fotocalisada com Lac há uma tendência do lado de menor energia ser ligeiramente mais intenso que o de menor energia.

Figura 33: Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm dos ensaio 1 e 2.

Na Figura 34 são mostrados os espectros após 12 horas de fotocatalise com os dois filmes e a diferença entre estes dois espectros ($\Delta(\text{Lac-NP})$). No gráfico da

diferença entre os espectros observam-se picos positivos em maior energia, enquanto os picos negativos se concentram na região de menor energia colocando em evidência a tendência comentada anteriormente.

Figura 34: Espectros após 12 horas de fotocatalise com os dois filmes e a diferença entre estes dois espectros ($\Delta(\text{Lac-NP})$).

No entanto, não se pode afirmar que o filme contendo o complexo $\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$ possui um maior rendimento na degradação da atrazina em relação ao filme contendo apenas dióxido de titânio, pois os perfis apresentado em ambos os espectros são similares.

4.4.d) Ensaio (3) – Fotocatálise com o Filme de nanopartículas de dióxido de titânio, duração de 72 horas.

Este experimento tem como objetivo testar a evolução da atividade fotocatalítica de um filme de nanopartículas dióxido de titânio adsorvidas na superfície interna de um cilíndrico de vidro borossilicato (cela) frente a uma solução aquosa de atrazina por um período mais longo, 72 horas, que os ensaio 1, cujo o tempo de irradiação foi de 12 horas. Prossegui-se, a cela fotocatalítica mostrada no item 3.3.b figura 13 (B) imagem (b) foi conectada no reator mostrado no item 3.3.a e a fonte de radiação UV utilizada, item 3.3.d A solução aquosa de atrazina na concentração de 10 ppm foi colocada dentro do reator. O ensaio foi conduzido por um tempo de 72 horas onde, a cada 12 horas foram retiradas alíquotas de 3 mL para análise, sendo que após a realização da medida a alíquota foi devolvida novamente ao reator, os espectros de transições eletrônicas obtidos estão representados na figura 35.

Figura 35: Espectros eletrônicos para a solução aquosa de atrazina com concentração inicial 10 ppm, ensaio 3.

Como pode ser visto na figura 35, o espectro inicial (tempo zero) mostrou uma banda assimétrica com máximos em 220 nm e 265 nm. Após 60 horas, como está mostrada na flecha (I), ocorreu uma queda da absorbância de 1,79 para 0,51 em 220 nm. Paralelamente, ocorreu um deslocamento hipsocromico das duas bandas.

Observou-se, que ao contrário do que se viu no ensaio 1 (irradiação por 12 horas) há o deslocamento hipsocromico e uma diminuição da intensidade de absorbância da banda indicada pela flecha (III), em 265 nm. Assim, o tempo de irradiação mais longo levou a uma degradação maior da atrazina. A irradiação por 72 horas não levou a uma alteração significativa do espectro, indicando que o tempo de 60 horas é onde se atinge o maior valor de fotodegradação da atrazina com este arranjo experimental.

Através dos espectros eletrônicos que estão mostrados na figura 35 foi possível estimar as concentrações em parte por milhão (ppm) da solução aquosa de atrazina que sofre degradação, utilizando o coeficiente de absorvidade molar descrito no item 3.1.d e a absorbância no comprimento de onda fixo em 220 nm.

Assim também pode se estimar a porcentagem de degradação da atrazina frente sua estrutura inicial. Estes dados estão mostrados na tabela 13.

Tabela 13: Valores estimados para a concentração e porcentagem de degradação da atrazina frente a sua estrutura inicial, ensaio 3

Tempo em horas	Absorbância no comprimento de onda fixo em 220 nm	Concentração em ppm	Porcentagem de degradação da atrazina**
0	1,79	9,90	0,0
12	1,02	5,64	43,0
24	0,72	3,98	59,8
36	0,61	3,37	66,0
48	0,56	3,10	68,7
60	0,53	2,93	70,4
72	0,51	2,82	71,5

* $\epsilon = 39021 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; ** soma da degradação parcial e da mineralização.

4.5) Possíveis produtos de decomposição da atrazina

Como já foi citado nos item 3.1.4, 3.1.5 e 3.1.6 foram utilizados a 2-hidroxi-desentil-atrazina, desentil-atrazina e 2- hidroxi-atrazina como possíveis produtos de degradação da atrazina conforme citados na literatura [69-70].

Os espectros eletrônicos destes três compostos são mostrados nas figuras 36, 37 e 38 respectivamente.

Figura 36: Espectro eletrônico da solução 2-hidroxi-desentil-atrazina em metanol.

O espectro do composto 2-hidroxi-desentil-atrazina mostrado na figura 36 possui dois comprimentos de ondas bem característicos em 208 nm e 232 nm. Comparando a estrutura química da atrazina com este composto, encontram-se as seguintes diferenças: a troca do cloro ligado ao anel triazínico por uma hidroxila e perda de uma etila que estava ligada à amina ligada ao anel triazínico.

Figura 37: Espectro eletrônico da solução desentil-atrazina em metanol

Analisando o espectro do composto desentil-atrazina mostrado na figura 37 observam-se duas bandas características, a primeira em 212 nm e a outra em 260 nm. Já a 2-hidroxi-desentil-atrazina apresenta banda em menor comprimento de onda que os outros dois compostos.

Figura 38: Espectro eletrônico da solução 2-hidroxi-atrazina em metanol

O espectro do composto 2-hidroxi-atrazina mostrado na figura 38 apresenta três bandas características em 214 nm, 223 nm e um ombro em 235 nm.

Comparando-se os espectros dos possíveis espectros eletrônicos podemos inferir que a banda em 265nm é característica da presença do Cl ligado ao anel triazínico, portanto provavelmente seria uma banda $n(\text{Cl}2p)-\pi^*$.

Um produto de degradação fotolítica da atrazina citado na literatura é o ácido cianúrico, entretanto, este composto não apresenta bandas na região de interesse, portanto pela metodologia empregada nesta dissertação sua detecção não é possível.

4.6) Comparações dos espectros obtidos através dos experimentos fotocatalítico com os possíveis produtos de degradação da atrazina.

4.6.a) Espectros eletrônicos dos ensaios: 1 e 2

Comparando os espectros eletrônicos dos ensaios: 1 mostrado em vermelho e 2 mostrado em azul, no tempo de 12 horas com o espectro eletrônico da solução de 2-hidroxi-atrazina. Estes três espectros estão mostrados na figura 39.

Nota-se que o experimento de fotodegradação do ensaio 1 e do ensaio 2 ocorreu uma diminuição do composto primário gerando uma mistura de compostos cuja o espectros obtidos no tempo de 12 horas possuem semelhanças ao espectro da solução 2-hidroxi-atrazina. Analisando as estruturas químicas da atrazina com a 2-hidroxi-atrazina pode se confirmar que para os ensaios 1 e 2 houve uma diminuição do composto organoclorado.

Comparando-se os espectros após 12 horas de irradiação na presença dos dois filmes com os espectros dos produtos de fotodegradação observa-se que estes ainda apresentam um ombro largo em torno de 260 nm. A presença de um ombro largo no lugar de um pico definido como aquele do espectro da solução inicial e da desetil-atrazina indica que há uma decomposição parcial da atrazina via de-alquilação formando a desetil-atrazina.

Figura 39: Comparando os espectros eletrônicos da solução aquosa de atrazina dos ensaios 1 e 2 no tempo 12 horas com o espectro da solução 2-hidroxi-atrazina.

Isto fica claramente demonstrado na figura 40, onde são mostrados espectros obtidos pela combinação linear dos espectros da atrazina e da desetil-atrazina com pesos diferentes indicados na legenda da figura. Observa-se nesta figura que quanto maior é o peso (ou porcentagem) do espectro da desetil-atrazina no espectro final, mais o máximo das bandas se desloca para menores comprimentos de onda e ocorre um alargamento das bandas. Esta figura demonstra, então, que a tendência após 12 horas de irradiação na presença dos dois filmes é formar a desetil-atrazina, entretanto, não podemos descartar a presença das outras espécies.

Figura 40: Espectros simulados obtidos a partir da combinação linear dos espectros da atrazina e da desetil-atrazina.

4.6.b) Espectros eletrônicos do ensaio 3

Comparando o espectro eletrônico do ensaio 3 nos tempos 24 horas e 72 horas como espectro eletrônico da solução de 2-hidroxidesentil-atrazina, mostrado na figura 41.

Analisando o espectro do ensaio 3 no tempo de 24 horas nota-se a presença de duas bandas uma em 208 nm e um ombro em 232 cujos os comprimentos de onda assemelham-se ao espectro 2-hidroxidesentil-atrazina. Ao fazer a mesma análise para o espectro no tempo 72 horas observa-se que houve um deslocamento para um menor número de onda, confirmando a diminuição do composto primário.

Figura 41: Comparando o espectro eletrônico da solução aquosa da atrazina do ensaio 3 com o espectro eletrônico da solução 2-hidroxi-desentil-atrazina.

4.7) Análise do Teor de Carbono Orgânico Total para soluções de atrazina.

Foi realizado a análise do carbono orgânico total das amostras de cada ensaio, utilizando o equipamento citado no item 3.3.k. A figura 42 mostra uma curva analítica que foi obtida de forma automática através de uma solução de hidrogenofitalato de sódio 1000 ppm previamente preparada.

Figura 42: Curva analítica de uma solução de hidrogenofitalato de sódio, para análise de TOC.

Os resultados obtidos da análise de TOC para os ensaios 1,2 e 3 são mostrados na tabela 14.

Tabela 14: Dados da análise de carbono orgânico total para os experimentos fotocatalíticos

Ensaio	Tempo inicial	Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)	Tempo final (horas)	Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)
1	0	8,402	12	6,570
2	0	8,409	12	6,528
3	0	8,412	72	3,744

Através da tabela 13 foi possível calcular a taxa percentual de redução do carbono orgânico total para cada ensaio. Para o ensaio 1, foi encontrado 21,8%; para o ensaio 2, foi encontrado 22,4% e para o ensaio 3, foi encontrado 55,5%.

Comparando as porcentagens obtidas por TOC e UV-vis foi possível estimar as porcentagens de degradação parcial da estrutura molecular da atrazina e mineralização da mesma. Nas figuras 43 e 44, tem-se de uma forma resumida, a comparação entre o desempenho fotocatalítico obtido para os filmes de TiO_2 e TiO_2 contendo o complexo sintetizado undecatungstofosfatomangânês(melamina).

Figura 43: Análise comparativa entre os dois filmes frente a porcentagem de decomposição parcial mais mineralização da atrazina por UV-vis.

Figura 44: Análise comparativa entre os dois filmes frente a porcentagem de mineralização da atrazina por TOC.

A partir dos resultados apresentados nas figuras acima, pode se inferir que o emprego do complexo undecatungstofosfatomangânês(melamina) apresentou atividade fotocatalítica similar ao filme contendo apenas TiO_2 .

5) CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram-se estudados filmes de nanopátículas de dióxido de titânio (TiO_2) e de nanopartículas de dióxido de titânio contendo undecatungstofosfatomanganês(melamina) ($\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)$) suportadas em uma cela tubular de vidro borossilicato. Buscou-se um mecanismo de deposição que formassem filmes homogêneos, mecanicamente estáveis e reproduzíveis. Uma vez conferida estas propriedades, iniciou-se os testes de fotoreatividade frente à atrazina.

A combinação das análises dos espectros de transições eletrônicas com os valores de TOC foi possível estimar a redução da atrazina e sua mineralização frente aos dois tipos de filmes; analisando os gráficos pode se concluir que ambos os filmes apresentaram atividades fotocatalíticas muito similares.

O ensaio 3 indicou que o tempo de 60 horas é onde se atingiu o maior valor de fotodegradação da atrazina, sendo que o acréscimo de mais 12 horas não levou a alteração significativa do espectro.

Uma das vantagens conferida pela imobilização do fotocatalisador é uma maior flexibilidade no desenvolvimento de reatores, corroborando para um maior aproveitamento energético da radiação e além da pequena quantidade de catalisadores necessárias para a formação dos filmes.

Trabalhos futuros poderiam ser desenvolvidos a respeito do emprego do TiO_2 sob a forma imobilizada e modificado por meio das incorporações de novos complexos para efetuar estudos fotocatalíticos frente a degradação de poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) McMURRAY, T.A.; DUNLOP, P.S.M.; BYRNE, J.A. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.182, p. 43-51, 2006.
- 2) PARRA, S.; STANCA, S.E.; GUASAQUILLO, I.; THAMPI, K.R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, p. 107-116, 2004.
- 3) MURAKOSHI, K.; KANO, G.; WADA, Y.; YANAGIDA, S.; MIYAZAKI, H.; MATSUMOTO, M.; MURASAWA, S. Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, p. 27-34, 1995.
- 4) JOO, S.; MUTO, I.; HARA, N. Hydrogen gas sensor using Pt- and Pd-Added anodic TiO₂ nanotube films. **Journal of The Electrochemical Society**, v.157, p. 221-226, 2010.
- 5) HAGAN, E.W.S.; CHARALAMBIDES, M.N.; YOUNG, C.T.; LEARNER, T.J.S.; HACKNEY, S. Tensile properties of latex paint films with TiO₂ pigment. **Mechanics of Time-Dependent Materials**, v.13, p.149-161, 2009.
- 6) GRANT, F.A. Properties of Rutile (Titanium Dioxide). **Reviews of Modern Physics**, v. 31, p. 646-647, 1959.
- 7) DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, 2003.
- 8) THOMPSON, T. L.; YATES JUNIOR, J. T. "Surface science studies of the photoactivation of TiO₂. New Photochemical Processes," Invited Review Article for Photochemistry and photophysics on surfaces. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4428, 2006.
- 9) CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

- 10) SMITH, S. J.; STEVENS, R.E.; LIU, S.; LI, G.; NAVROTSKY, A.; BOERIO-GOATES.; WOODFIELD, B.F. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. **American Mineralogist**, v. 94, p. 236-243, 2009.
- 11) KUMAR, P.N.; KEIZER, K.; BURGGRAFF, A.J.; OKUBO, T.; NAGOMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, v. 358, p. 48-51, 1992.
- 12) GARVIE, R.C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 218, 1978.
- 13) JUNG, K.Y.; PARK, S.B.; JANG, H.D. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 491-497, 2004.
- 14) SIVALINGAM, G.; NAGAVENI, K.; HEGDE, M.S.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, p. 23-38, 2003.
- 15) AUGUSTYNSKI, J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 43-46, 1993.
- 16) QIN, X.Y.; ZHANG, X.R.; CHENG, G.S.; ZHANG, L.D. The elastic properties of nanostructured Ag measured by laser ultrasonic technique. **Nanostructured Materials**, v. 10, p. 661-672, 1998.
- 17) SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; HARRIS, R.; CAHILL, P.; BORGARELLO, M. Photocatalysis over TiO₂ supported on a glass substrate. **Solar Energy Materials**, v. 14, p. 121-127, 1986.
- 18) BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A.; SPANHE, L. Detection of the Intermediates of Colloidal TiO₂-catalysed Photoreactions. **Faraday Discussion Chemical Society**, v. 78, p. 151-163, 1984.
- 19) QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; ICHOU, Y. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 621-626, 2005.

- 20) TANG, W.Z. **Physicochemical treatment of hazardous waste**. Boca Ronton: CRC, 2004. p. 70-102.
- 21) SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.104, p.1-12, 1997.
- 22) LEGRINE, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 2, p. 671, 1993.
- 23) HOFFMAN, N. M.; MARTIN, R. S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69, 1995.
- 24) ZANONI, M.V.B.; SENE, J.J.; ANDERSON, M.A. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 55-63, 2003.
- 25) OLLIS, D.F. Photocatalytic Purification and remediation of contaminated air and water. **Chemistry**, v. 3, p. 405-411, 2000.
- 26) XIE, Y.B.; LI, X.Z. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H_2O_2 - assisted photoelectrocatalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 526-533, 2006.
- 27) COLEMAN, H. M.; ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J. A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3233-3240, 2004.
- 28) PURNAMA, H. Photocatalytic decolouration of reactive orange 16 (R3R) dye. **Jurnal Teknik Gelagar**, v. 16, p. 85-93, 2005.
- 29) CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.

- 30) HE, C.; SHU, D.; XIONG, Y.; ZHU, X.; LI, X. Comparison of catalytic activity of two platinised TiO₂ films towards the oxidation of organic pollutants. **Chemosphere**, v. 63, p.183-191, 2006.
- 31) HE, C.; XIONG, Y.; SHU, D.; ZHU, X.; LI, X. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO₂)-TiO₂ hybrid films. **Thin Solid Films**, v. 503, p. 1-7, 2006.
- 32) BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica**. Oxford: Oxford University Press, 1996. p. 471.
- 33) GOGATE P.R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.
- 34) GOGATE P.R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.
- 35) KATSOULIS, D.E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, v.98, p.359, 1998.
- 36) POPE, M.T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. p. 15.
- 37) JEANNIN, Y. P. The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 51-76, 1998.
- 38) SHRIVER, D. F.; P. W. ATKINS. **Inorganic chemistry**. Oxford: Oxford University, 1994. p. 819-897.
- 39) SMITH, B. J.; PATRICK, V. A. Quantitative determination of aqueous dodecatungstophosphoric acid speciation by NMR spectroscopy. **Australian Journal of Chemistry**, v. 57, p. 261-268. 2004.
- 40) HONNA,N.; KUSAKA,K.; OZEKI,T. Self-assembly of a lacunary α -Keggin undecatungstophosphate into a three-dimensional network linked by s-block cations. **Chemical Communications**, v. 23, p. 2896-2897, 2002.

- 41) POPE, M.T. Isopolyanions and heteropolyanions. In: **COMPREHENSIVE coordination chemistry**. Amsterdam: Pergamon Press, 1987. v. 38, p.1047-1048.
- 42) GUO, Y.; HU, C.; JIANG, S.; GUO, C.; YANG, Y.; WANG, E. Heterogeneous photodegradation of aqueous hydroxy butanedioic acid by microporous polyoxometalates. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 36, p. 9-17, 2002.
- 43) SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 219-237, 1998.
- 44) COUTO, A.R.S.; CAVALEIRO, A.M.V.; JESUS, J.D.P.; SIMÃO, J.F.J. Study of polyoxotungstates with the Keggin structure by cyclic voltammetry. **Inorgânica Chimica Acta**, v. 281, p. 225-228, 1998.
- 45) WULFSBERG, G. **Principles of descriptive inorganic chemistry**. Sausalito: University Science Books, 1991. p. 391-393.
- 46) OZER, R. R.; FERRY, J. L.. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 3242-3246, 2001.
- 47) BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 1999. p. 315 - 393.
- 48) MILNE, G.W.A. **Gardner's commercially important chemicals synonyms, trade names, and properties**. New York: John Wiley. 2005, p 47- 48.
- 49) EISLER, R. Atrazine hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. **Contaminant Hazard Reviews**, v. 18, p. 1-55, 1989.
- 50) JAIN, S.; YAMGAR, R.; JAYARAMA, R.V. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 342-347, 2009.
- 51) HISKIA, A.; ECKE, M.; TROUPIS, A.; KOKORAKIS, A.; HENNIG, H.; PAPA-CONSTANTINO, E. Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 2358-2364, 2001.

- 52) NGAOTRAKANWIWAT, P.; TATSUMA, T. Optimization of energy storage TiO_2 – WO_3 photocatalysts and further modification with phosphotungstic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 573, p. 263-269, 2004.
- 53) XIE, Y.; ZHOU, L.; HUANG, H. Enhanced photoelectrocatalytic performance of polyoxometalate-titania nanocomposite photoanode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, p. 15-23, 2007.
- 54) HE, C.; XIONG, Y.; CHEN, J.; ZHA, C.; ZHU, X. Photoelectrochemical performance of $\text{Ag-TiO}_2/\text{ITO}$ film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 71-79, 2003.
- 55) AGUSTINA, T.E.; ANG, H.M.; VAREEK, V.K.; A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, p. 264-273, 2005.
- 56) WERT, E.C.; ROSARIO-ORTIZ, F.L.; SNYDER, S. A. Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. **Water Research**, v. 43 p. 5-1014, 2009.
- 57) KEARNEY, P.C.; MULDOON, M.T.; SOMICH, C. J.; RUTH, J.M.; VOADEN, D. J. Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 1301-1306, 1988.
- 58) TOMLIN, C (Ed). **The pesticide manual** : a world compendium the pesticide manual incorporating the agrochemicals handbook – 10.ed. Farnham, British Crop Protection Council Cambridge, 1994. p. 51.
- 59) CONTANT, R. Relations entre les tungstophosphates apparentés à l'anion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ synthèse et propriétés d'un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 65, p. 568-573, 1987.
- 60) TOURNÉ, C.M.; TOURNÉ, G.F.; MALIK, S.A.; WEAKLEY, T.J.R. Triheteropolyanions containing copper (II), manganese (II), or manganese (III). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, p. 3875-3890, 1970.

- 61) SIMÕES, M.M.Q.; CONCEIÇÃO, C.M.M.; GAMELAS, J.A.F.; DOMINGUES, P.M.D.N.; CAVALEIRO, A.M.V.; CAVALEIRO, J.A.S.; FERRER-CORREIA, A.J.F.; JOHSTONE, R.A.W. Keggin-type polyoxotungstates as catalysts in the oxidation of cyclohexane by dilute aqueous hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, p. 461-468, 1999.
- 62) TOMA, H.E. **Cianoferratos: Correlação de Estrutura, Reatividade e Intervalência**. 1979. 220 f. Tese (Livre Docência)- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.
- 63) BRIDGEMAN, A.J. Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, v. 287, p. 55-69, 2003.
- 64) VORON'KO Y. K.; SOBOL'A. A. Influence of cations on the vibrational spectra and structure of $[WO_4]$ complexes in molten tungstates. **Inorganic Materials**, v. 41 p. 420-428, 2005.
- 65) XU, Z.; HUANG, Y.; BUTLER, I.S. The effect of high external pressures on the infrared and raman spectra of crystalline tetra-n-propylammonium bromide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 51, p. 251-254, 2009.
- 66) SCHEEPERS, M.L.; MEIER, R.J.; MARKWORT, L.; GELAN, J.M.; VANDERZANDE, D.J.; KIP, B. J. Determination of free melamine content in melamine-formaldehyde resins by Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 9, p. 139-146, 1995.
- 67) SCHOLZ, A.; WOKAUN, A. Assignment of N=N vibrational frequencies and tautomeric effects in the vibrational spectra of 1-Aryl-3-alkyl-3-hydroxy-triazenes and their platinum complexes. **Applied Spectroscopy**, v. 49, p. 1834-1840, 1995.
- 68) ZHAO, Z.; TAY, B.K.; YU, G. Room-temperature deposition of amorphous titanium dioxide thin film with high refractive index by a filtered cathodic vacuum arc technique. **Applied Optics**, v. 43, p. 1281-1285, 2004.
- 69) CHEN, C.; YANG, S.; GUO, Y.; SUN, C.; GUO, C.; XU, B. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 675-684, 2009.

70) HÉQUET,V.; GONZALEZ,C.; LE CLOIREC,P. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. **Water Research**, v. 35, p. 4253 - 4260, 2001.