

Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 10/6/96; aceito em 4/7/97

**HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS AND ITS ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. This article gives some basic principles of heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide as photocatalyst and the state of art of its applications to the abatement of aqueous and atmospheric pollutants.**

**Keywords: photodegradation; advanced oxidation process (AOP); TiO<sub>2</sub>.**

## INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. No Brasil, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de descarga de resíduos é uma realidade. Grande parte dos resíduos produzidos está concentrada na região mais industrializada do país, principalmente no estado de São Paulo, onde segundo dados da CETESB, a geração de resíduos perigosos atinge 820.000 toneladas por ano, sendo 376.000 geradas somente na região metropolitana de São Paulo<sup>1</sup>.

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de tratamento comumente utilizados industrialmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos contaminantes. No entanto, apresentam também desvantagens como o alto custo da incineração e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta. Quanto ao tratamento biológico, o mesmo vem vivenciando um grande desenvolvimento nos últimos anos graças principalmente aos avanços da microbiologia. No entanto, este processo requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos, ainda que apresente um avanço com relação a outros processos físico-químicos utilizados, como por exemplo, a adsorção usando carvão ativado, processo largamente utilizado que se baseia somente na transferência de fase dos contaminantes, sem que estes sejam destruídos.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxila (HO<sup>•</sup>), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade (E<sup>0</sup>=2,8 V), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO<sub>2</sub> e água. Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea). Os princípios e aplicações destes processos foram detalhadamente revisados por Legrini e colaboradores<sup>2</sup> e Huang e colaboradores<sup>3</sup>.

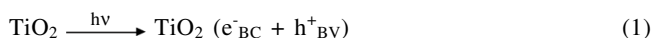
Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes abordam a aplicação do processo à descontaminação ambiental<sup>4-9</sup>. Uma breve descrição do princípio do processo bem como de sua aplicação à descontaminação ambiental são apresentados a seguir.

## PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda<sup>10</sup> descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis<sup>11,12</sup> onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO<sub>2</sub>. Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO<sub>2</sub>) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de "bandgap". Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 1. A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h<sup>+</sup>) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO<sup>•</sup> a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eq 1-3), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (eq.4):



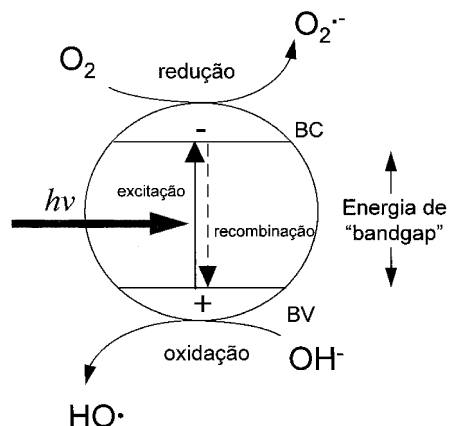


Figura 1. Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila mas também através de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO_2^\bullet$ ; etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados<sup>13-14</sup>:



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semiconductor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de  $TiO_2$  iluminado com luz solar<sup>15-19</sup>. Entretanto, devido ao seu "bandgap" de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção, por este semiconductor, de radiações até 385 nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar. Novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar.

## O DIÓXIDO DE TITÂNIO

Muitos semicondutores como  $TiO_2$ , CdS, ZnO,  $WO_3$ , ZnS,  $Fe_2O_3$  podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo o semiconductor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $Cd^{2+}$  e enxofre<sup>20</sup>, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o  $TiO_2$  é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH.

O  $TiO_2$  existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite, sendo as 2 primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de  $O_2$  em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores<sup>21</sup>.

Entre os diferentes fabricantes, o  $TiO_2$  fabricado pela Degussa,  $TiO_2$  P 25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras fontes. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que, de acordo com Bickley e colaboradores<sup>22</sup>, promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação. No entanto, apesar de o  $TiO_2$  ser considerado o semiconductor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície<sup>23-30</sup>. Para a fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno, por exemplo, foi observado um aumento de 37% na atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  com prata fotodepositada, com relação ao  $TiO_2$  puro<sup>28</sup>, enquanto que 50% de aumento da fotoatividade foi observado na oxidação de 2-propanol também por  $TiO_2$  com prata depositada<sup>30</sup>.

## APLICAÇÕES

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando  $CO_2$ ,  $H_2O$  e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. A tabela 1 mostra exemplos mais representativos de compostos orgânicos que foram degradados por fotocatalise heterogênea.

Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e  $H_2S$  também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais.

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz.

Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes<sup>63</sup>.

Além das classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais hidroxila gerados durante irradiação de  $TiO_2$ , são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida. O poder bactericida do  $TiO_2$  foi comprovado na inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia Coli*<sup>64,65</sup>.

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começam a ser industrializadas como: a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com  $TiO_2$ , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor; b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos; c) vidros e espelhos anti-embassantes, onde a característica super-hidrofílica do  $TiO_2$  quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície ao invés de gotículas evitando o embassamento; d) vidros auto-limpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo assim o vidro sempre limpo<sup>66</sup>.

**Tabela 1.** Degradação de compostos orgânicos e inorgânicos por fotocatalise heterogênea.

Classes de Compostos Orgânicos	Exemplos	Referências
Hidrocarbonetos	1,3-butadieno	31
	hexano	32
	ciclohexeno	33
Cloroaromáticos	clorobenzenos	34
	benzeno	35
	tolueno	36
Cloroalifáticos	ácido dicloroacético	19
	clorofórmio	37,11
	tricloroetileno	12
	ácido tricloroacético	33
Álcoois	álcool <i>terc</i> -butílico	38
	2-propanol	39,40
	metanol	41,42
	etanol	38,42
Fenóis e clorofenóis	fenol	42-45
	4-clorofenol	42,45,46
	2,4-diclorofenol	45,47
	pentaclorofenol	48,49
Acidos carboxílicos	ácido acético	42
	fórmico	42,50
	salicílico	42,52
	benzóico	42
Herbicidas	atrazina	53
	carbetamida	54
	diuron	55
	diquat	55
Surfactantes	dodecilbenzenosulfonato de sódio	56
	cloreto de benzil-dodecil-dimetil amônio	
Corantes	azul de metileno	17,58
	alaranjado de metila	15
	Rhodamina	15
Dioxinas	2,7-diclorodibenzo-p-dioxina	70
Inorgânicos	HCN	59,60
	H <sub>2</sub> S	61,62

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação como método de descontaminação tanto em fase aquosa como gasosa considerando vários fatores que vão desde sua eficiência até o custo envolvido no processo. No entanto, dois aspectos principais necessitam de desenvolvimento quando se visa sua aplicação na descontaminação de efluentes aquosos e gasosos: a) novos catalisadores que apresentem maior fotoatividade, bem como catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar são necessários para a obtenção de maiores rendimentos e b) reatores fotocatalíticos. Acredita-se que o grande problema para implementação de processos fotocatalíticos para tratamento de efluentes seja o desenvolvimento e otimização de reatores em escala industrial, onde uma interface com a engenharia faz-se necessária.

Finalizando, o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes é necessário para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle. No entanto, a adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando a minimização da geração de resíduos é sem dúvida a estratégia mais adequada para garantir a melhor qualidade do meio ambiente a longo prazo.

## AGRADECIMENTOS

R. F. P. Nogueira agradece ao CNPq-RHAE pela bolsa concedida.

## REFERÊNCIAS

- Passos, J. A. L.; Pereira, F. A.; Tomich, S.; *Water Sci. Tech.* **1994**, *29*, 105.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
- Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z.; *Waste Manag.* **1993**, *13*, 361.
- Fox, M. A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
- Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D.; *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 417.
- Pichat, P.; *Catal. Today* **1994**, *19*, 313.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Jr.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Nogueira, R. F. P.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F.; *Ciência e Cultura*, **1997**, *49*, 14.
- Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature (London)* **1972**, *238*, 37.

11. Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *J. Catal.* **1983**, *83*, 404.
12. Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 628.
13. Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T. Jr.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7626.
14. Wong, J. C. S.; Linsebigler, A.; Lu, G.; Fan, J.; Yates, J. T. Jr.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 335.
15. Matthews, R. W.; *Water Res.* **1991**, *25*, 1169.
16. Matthews, R. W.; McEvoy, S. R.; *Sol. Energy* **1992**, *49*, 507.
17. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 861.
18. Alberici, R. M.; Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Ciência Hoje (Tecnologia)* **1995**, *19*, 4.
19. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Sol. Energy* **1996**, *56*, 471.
20. Williams, R.; *J. Phys. Chem.* **1960**, *32*, 1505.
21. Lewis, N. S.; Rosenbluth, M. L. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1989; p 45.
22. Bickley, R. I.; Gonzalez-Carreño, T.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D.; *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 178.
23. Wong, W. K.; Malati, M. A.; *Sol. Energy* **1986**, *36*, 163.
24. Kondo, M. M.; Jardim, W. F.; *Water Res.* **1991**, *25*, 823.
25. Alberici, R. M.; Jardim, W. F.; *Water Res.* **1994**, *28*, 1845.
26. Serpone, N.; Lawless, D.; Disdier, J.; Herrmann, J-M.; *Langmuir* **1994**, *10*, 643.
27. Ohtani, B.; Zhang, S.; Handa, J.; Kajiwarra, H.; Nishimoto, S.; Kagiya, T.; *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.* **1992**, *64*, 223.
28. Lee, W.; Shen, H-S.; Dwight, K.; Wold, A.; *J. Solid State Chem.* **1993**, *106*, 288.
29. Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffmann, M. R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1091.
30. Sclafani, A.; Mozzanega, M-N.; Pichat, P.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1991**, *59*, 181.
31. Anpo, M.; Aikawa, N.; Kubokawa, Y.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3998.
32. Witier, P.; Estaque, L.; Roberge, P. C.; Kaliaguine, S.; *Can J. Chem. Eng.* **1977**, *55*, 352.
33. Herrmann, J. M.; Mu, W.; Pichat, P.; *Heterog. Catal. Fine Chem.* **1991**, *2*, 405.
34. Papp, J.; Soled, S.; Dwight, K.; Wold, A.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 496.
35. Turchi, C. S.; Ollis, D. F.; *J. Catal.* **1989**, *119*, 483.
36. Butler, E. C.; Davis, A. P.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1993**, *70*, 273.
37. Kormann C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 494.
38. Ohtani, B.; Nishimoto, S-I.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 920.
39. Matthews, R. W.; *J. Catal.* **1988**, *111*, 264.
40. Sclafani, A.; Mozzanega, M-N.; Pichat, P.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem* **1991**, *59*, 181.
41. Wang, C. M.; Heller, A.; Gerischer, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5230.
42. Matthews, R. W.; *Water Res.* **1990**, *24*, 653.
43. Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Tanaka, M.; Itaya, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2015.
44. Augugliaro, V.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *Solar Energy Mat. Solar Cells* **1995**, *38*, 411.
45. Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5726.
46. Mills, A.; Morris, S.; Davies, R.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem* **1993**, *70*, 183.
47. Ku, Y.; Hsieh, C. B.; *Water Res.* **1992**, *26*, 1451.
48. Mills, G.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 1681.
49. Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1995**, *85*, 247.
50. Aguado, M. A.; Anderson, M. A.; *Sol. Energy Mater. Solar Cells* **1993**, *28*, 345.
51. Prairie, M. R.; Evans, L. R.; Stange, B. M.; Martinez, S. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 1776.
52. Tunesi, S.; Anderson, M.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3399.
53. Minero, C.; Pramauro, E.; Pelizzetti, E.; Dolci, M.; Marchesini, A.; *Chemosphere* **1992**, *24*, 1597.
54. Percherancier, J. P.; Chapelon, R.; Pouyet, B.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1995**, *87*, 261.
55. Kinkennon, A. E.; Green, D. B.; Hutchinson, B.; *Chemosphere* **1995**, *31*, 3663.
56. Hidaka, H.; Zhao, J.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2226.
57. Zhao, J.; Hidaka, H.; Takamura, A.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; *Langmuir* **1993**, *9*, 1646.
58. Matthews, R. W.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 1291.
59. Pollema, C. H.; Hendrix, J. L.; Milosavljevic, E. B.; Solujic, L.; Nelson, J. H.; *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1992**, *66*, 235.
60. Mihaylov, B. V.; Hendrix, J.; Nelson, J. H.; *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, *72*, 173.
61. Suzuki, K-I; Satoh, S.; Yoshida, T.; *Denki Agaku* **1991**, *59*, 521.
62. Canela, M. C.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F.; *Appl. Surf. Sci.* **1997**, (no prelo).
63. Alberici, R. M.; Tese de doutorado, Instituto de Química- Unicamp, 1996.
64. Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T.; Wake, H.; *"FEMS" Microbiol. Lett.* **1985**, *29*, 211.
65. Ireland, J. C.; Klostermann, P.; Rice, E.; Clark, R.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1993**, *59*, 1669.
66. The Second International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Cincinnati, Ohio, EUA. Livro de Resumos, 1996.