

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL UTILIZANDO H_2O_2 E $BiPO_4$ COMO CATALISADOR

L. E. M. C. ZAIDAN¹, D. C. NAPOLEÃO¹, R. V. L. SALES¹, M. BENACHOUR¹, V. L. SILVA¹

¹ Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil

E-mail para contato: leazaidan@yahoo.com.br

RESUMO - Os efluentes gerados de plantas industriais ao serem dispostos nos cursos de água causam sérios problemas ambientais. Dentre estes poluentes orgânicos tóxicos presente nestes efluentes, encontram-se concentrações consideráveis de fenol, alto potencial carcinogênico e mutagênico. Este trabalho contempla avaliar o percentual de degradação e mineralização do fenol via $BiPO_4/H_2O_2/UV$ utilizando reator fotoquímico anular de bancada visando a recuperação das águas produzidas. Os testes apresentaram resultados bastante satisfatórios, reduzindo em até 100% e 96%, respectivamente. A síntese do $BiPO_4$ foi realizado através do processo hidrotermal sendo caracterizado através das técnicas DRX, MEX, BET e FTIR. Os intermediários formados no processo de degradação do fenol foram observados por CLAE por metodologia previamente validada. Os compostos intermediários identificados foram: hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona e ácidos: acético, malônico, maléico e fumárico. O modelo cinético proposto foi satisfatório obtendo-se um valor R^2 de 0,997.

1. INTRODUÇÃO

Devido aos avanços tecnológicos e maciça industrialização, uma série de resíduos são gerados e descartados de maneira desordenada em rios, lagos, águas subterrâneas, aquíferos e oceanos. Esta contaminação agride o meio ambiente gerando água imprópria para usos, incluindo o consumo humano. Os fenóis tornaram-se os poluentes mais abundantes em águas residuais industriais, devido à sua utilização em vários setores, dentre eles indústrias de petróleo e petroquímica. À exposição prolongada ao fenol, pode ocasionar na paralisia dos sistemas nervosos centrais, renais e respiratórios. O fenol e seus derivados são classificados como agentes teratogênicos e carcinogênicos, sendo assim considerados como uns dos poluentes prioritários pela *United States Environmental Protection Agency (USEPA)* (Iurascu *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2012; Kulkarni, 2013).

Os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo utilizados como uma alternativa eficaz na mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos. Eles são capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas (Karci *et al.*, 2013). Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora para a remediação e limpeza do meio ambiente, pesquisas nessa área têm sido realizadas nas últimas três décadas, buscando desenvolver métodos eficazes para a purificação do ar e para o tratamento de águas residuárias (Bayarri *et al.*, 2008).

Os fotocatalisadores semicondutores têm atraído grande atenção oriundo de suas aplicações promissoras em purificação ambiental além de facilitarem a realização das operações de recuperação

e reciclagem do catalisador, reduzindo os custos de processo e a geração de passivos ambientais, dentre estes, merecem destaque o BiPO_4 . Recém-descoberto tem ótima atividade fotocatalítica na presença da irradiação UV, se tornando promissor em remediação do meio ambiente (Pan *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013; Lin *et al.*, 2013). Este estudo tem por finalidade avaliar o percentual de mineralização do fenol via POA, aplicando o sistema $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizando reator anular de bancada objetivando o reuso de água nas indústrias e contribuindo para a sustentabilidade do meio ambiente..

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Síntese e Caracterização do catalisador

Para a síntese do BiPO_4 , foram utilizados como reagentes Nitrato de Bismuto pentahidratado [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] e Dihidrogenofosfato de sódio [$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] em água. A suspensão foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado numa temperatura de 160 °C durante 24 horas, depois submetido a um processo de secagem em estufa a 120°C por 12 horas.

A amostra foi submetida a uma análise de caracterização estrutural por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX) realizado pelo equipamento da Marca Shimadzu , modelo XRD 6000; A morfologia dos aglomerados de partículas da amostra sintetizada foi observada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sendo realizado pelo equipamento da marca Shimadzu do modelo SS-550. As propriedades estruturais da amostra, tais como: área superficial e volume de poro foram determinadas pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio através do (BET) realizado pelo equipamento da Marca BEL Japan, do modelo EQ 090 e a análise por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado pelo equipamento Digilab Excalibur, série FTS 3000, na faixa spectral de 400 a 400 cm^{-1} .

2.2. Tratamento via POA: Fotocatálise heterogênea

Para a realização de degradação do composto proposto foram utilizadas amostras resultante de uma solução preparada com fenol na concentração de 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para otimização das condições operacionais foi realizado um planejamento experimental fatorial de 2^3 com delineamento composto central rotacional (DCCR).

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator fotoquímico anular de bancada de fluxo ascendente. A capacidade do sistema (reator e tanque de recirculação) é de aproximadamente 2,3L. A lâmpada usada no reator é de vapor de mercúrio de potência 80W (Philips HPLN), posicionada ao longo do eixo longitudinal do reator .

A identificação e quantificação do fenol e seus derivados foram realizadas utilizando o equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) da Shimadzu com uma coluna C18 de fase reversa (5 μm ; 4,6 x 250 mm) e detecção UV (SPD-20A) para comprimentos de onda de 270 nm e 245nm, respectivamente. A fase móvel consiste em uma solução de água acidificada

com ácido fosfórico e metanol numa razão de (90:10) com fluxo de $0,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura do forno mantida a 40°C à uma pressão de $105 \text{ kgf}\cdot\text{C}^{-1}$. Para a análise quantitativa do processo de mineralização dos compostos aromáticos, empregar-se-á a análise de Carbono Orgânico Total (COT), utilizando um equipamento de alta sensibilidade ($4 \mu\text{gC}\cdot\text{L}^{-1} - 25.000 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), da Shimadzu modelo TOC-VCSH.

Ensaio para quantificação da evolução cinética de início do COT em função do tempo foram realizados na condição ótima de redução do mesmo pelo processo proposto. Mecanismos de degradação de fenol pode ser resumido em um modelo cinético chamado Lumped, usado para modelagem baseada na conversão do COT (Iurascu et al., 2009). A conversão do COT pode ocorrer por dois caminhos diferentes onde (A) designa o grupo de carbono do fenol e dos compostos intermediários não refratários que podem ser degradado de maneira direta dando origem a CO_2 e H_2O (C) ou ele pode formar um grupo de carbono dos compostos intermediários refratários (B) e esses intermediários podem ser convertidos por sua vez em CO_2 e H_2O . As constantes k_1 , k_2 e k_3 representam as constantes de velocidade para cada uma dessas reações (Figura 1).

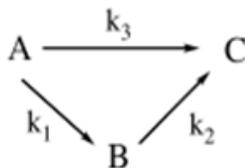


Figura 1: Reações para conversão do COT.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2. Caracterização do catalisador

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de varredura do catalisador BiPO_4 sintetizado ampliadas 7000 e 8000 vezes são mostradas na Figura 2 A e B. Estas imagens indicam que o BiPO_4 sintetizado pelo processo hidrotermal foi formada por um aglomerado de cristais na formas cúbicas irregulares. As micrografias de varreduras corroboram com o autor Xu *et al.*, 2013 aplicando os mesmos procedimentos da síntese do catalisador. Ao lado de cada imagem estão acoplados as respectivas análises energia dispersiva de raios X (EDS). Os principais elementos encontrados foram o carbono, oxigênio, bismuto e fósforo.

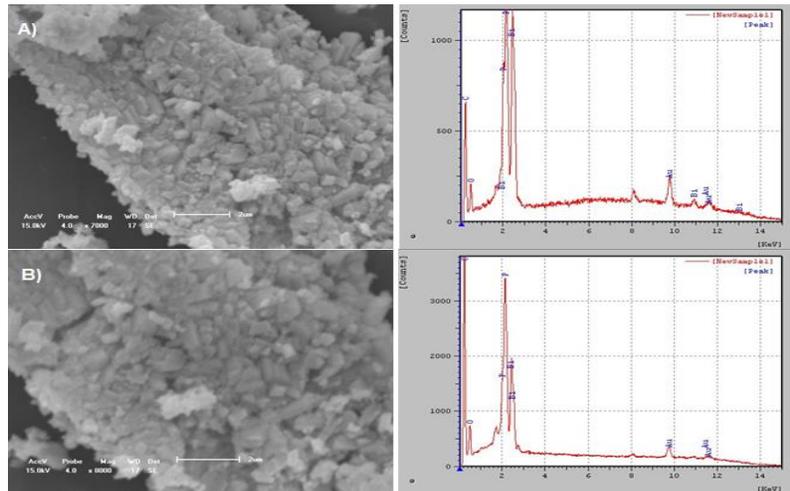


Figura 2: A e B) Micrografias de varreduras do BiPO_4 sintetizado com ampliação de 7000 e 8000 vezes, respectivamente.

3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de FTIR do BiPO_4 sintetizado está demonstrada na Figura 3A. Segundo Zhong *et al.*, 2014, estudos realizados sobre fosfatos, quatro bandas centradas em torno de 923.22 , 953.87 , 1007.15 , e 107.01 cm^{-1} são atribuídos a vibração assimétrica do alongamento da banda P-O resultando a partir da distorção do grupo PO_4^{3-} . As bandas localizadas em 528.07, 553.28, 564.29 e 606.60 cm^{-1} se devem à assimetria da vibração de flexão O-P-O, do grupo PO_4^{3-} , estas bandas são característicos das vibrações dos grupos fosfato na estrutura monoclinica BiPO_4 . As bandas centradas em 1610 e 3450 cm^{-1} são provavelmente atribuído ao ν (O-H) e δ (H-O-H), respectivamente, de água adsorvida sobre a superfície da amostra corroborando com Xue *et al.*, 2009.

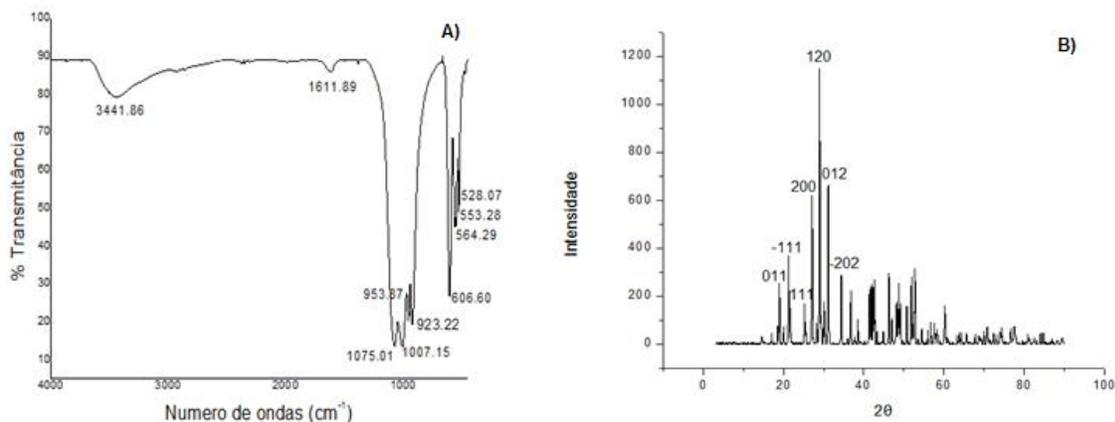


Figura 3: A) Espectro Infravermelho do BiPO_4 sintetizado pelo processo hidrotérmal; B) Difratomogramas de raios X do BiPO_4 sintetizado.

3.2.3. Difração de Raios-X e BET

As principais posições de pico aparecem em $2\theta = 19,03^\circ, 21,34^\circ, 25,21^\circ, 27,16^\circ, 29,10^\circ, 31,26^\circ$ e $34,52^\circ$ e foram marcados como (1 0 1), (-1 1 1), (1 1 1), (2 0 0), (1 2 0), (0 1 2) e (-2 0 2) planos de BiPO_4 sintetizado, respectivamente (Figura 3B). É evidente que todos os picos obtidos foram indexado com êxito para a estrutura cristalina monoclinica de BiPO_4 conformidade com o padrão standard (JCPDS No. 00-015-0767) corroborando com Zhang *et al.*, 2014. A área superficial do catalisador bem como o volume do poro foi determinada segundo metodologia descrita anteriormente, obtendo $3,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $6,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

3.3. TRATAMENTO VIA POA ($\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Na Tabela 1 têm-se os ensaios que foram realizados com planejamento aplicado. Com base na resposta do COT foram encontradas as concentrações iniciais otimizadas de BiPO_4 , H_2O_2 e tempo, respectivamente.

Tabela1: Planejamento experimental (DCCR) com as variáveis H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo para o reator anular de bancada

| Ensaio | $\text{BiPO}_4(\text{mg/L})$ | $\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/L})$ | Tempo(minutos) | Conversão COT(%) |
|--------|------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------|
| 1 | -1(87) | -1(900) | -1(120) | 30,02 |
| 2 | 1(174) | -1(900) | -1(120) | 15,41 |
| 3 | -1(87) | 1(1800) | -1(120) | 67,43 |
| 4 | 1(174) | 1(1800) | -1(120) | 41,44 |
| 5 | -1(87) | -1(900) | 1(240) | 43,03 |
| 6 | 1(174) | -1(900) | 1(240) | 23,70 |
| 7 | -1(87) | 1(1800) | 1(240) | 96,00 |
| 8 | 1(174) | 1(1800) | 1(240) | 55,16 |
| 9 | -1,68 (57,34) | 0(1350) | 0(180) | 77,00 |
| 10 | +1,68(203,66) | 0(1350) | 0(180) | 56,00 |
| 11 | 0(130,50) | -1,68(593,19) | 0(180) | 21,00 |
| 12 | 0(130,50) | +1,68(2106,81) | 0(180) | 83,39 |
| 13 | 0(130,50) | 0(1350) | -1,68(79,09) | 20,67 |
| 14 | 0(130,50) | 0(1350) | +1,68(280,91) | 31,89 |
| 15 | 0(130,50) | 0(1350) | 0(180) | 31,20 |
| 16 | 0(130,50) | 0(1350) | 0(180) | 32,10 |
| 17 | 0(130,50) | 0(1350) | 0(180) | 31,98 |

No diagrama de Pareto (Figura 4A) ilustrando ordenadamente o efeito das concentrações iniciais de H_2O_2 , BiPO_4 e tempo. É visto que a concentração de H_2O_2 possui maior influência no

processo. Também pode ser observado no diagrama que todas as interações envolvidas no processo possuem relevância.

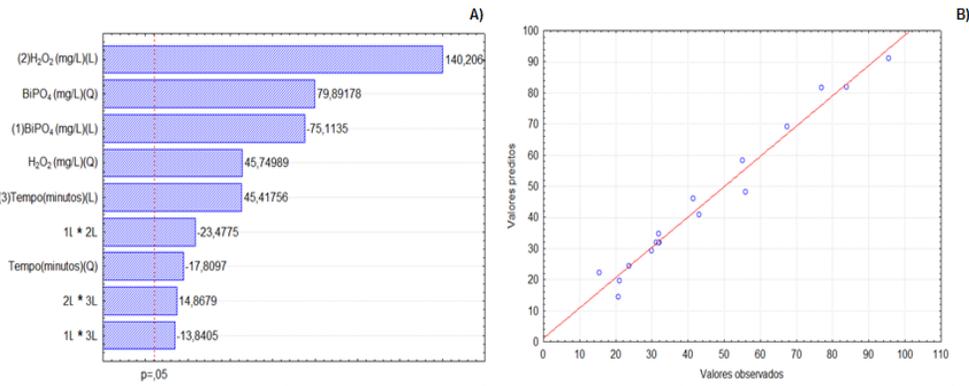


Figura 4: A) Diagrama de pareto para o processo BiPO₄/H₂O₂/UV em planejamento 2³ DCCR da conversão do COT. B) Distribuição dos resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para a conversão do COT.

De acordo com a Figura 4B, verifica-se que os valores calculados em média estão próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, não havendo um comportamento tendencioso.

As superfícies de resposta para os ensaios de COT em função do H₂O₂, BiPO₄ e tempo estão apresentados na Figura 5 A, B e C). Analisando-as nota-se que para os valores para o COT tende a reduzir com o aumento do catalisador e do tempo, e tende a elevar-se com o aumento do H₂O₂.

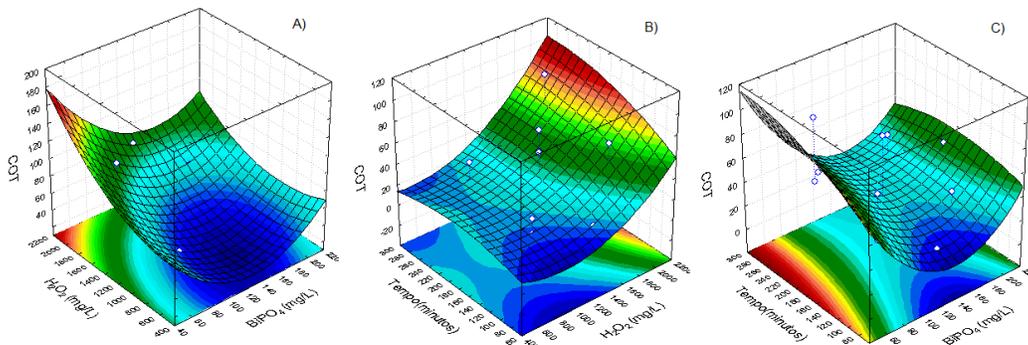


Figura 5: A) Superfícies de resposta para o COT através das interação das variáveis envolvidas.

3.3. Modelo cinético

Os valores obtidos para as constantes k_1 , k_2 e k_3 foram de $0,036 \text{ min}^{-1}$, $0,016 \text{ min}^{-1}$ e $0,008 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Foi evidenciado que a mineralização do fenol em intermediários refratários (constante de velocidade $k_1 = 0,036 \text{ min}^{-1}$) ocorre com uma taxa de reação maior que da sua degradação em intermediários não refratários (constante de velocidade $k_2 = 0,016 \text{ min}^{-1}$),

enquanto a mineralização dos intermediários não refratários apresenta uma taxa de reação (constante de velocidade $k_3 = 0,008 \text{ min}^{-1}$) bem menor em comparação às demais reações envolvidas. Na Figura 6A e 6B mostra os valores do COT/COT^0 observados e calculados e bom alinhamento dos dados obtidos com a modelagem cinética, respectivamente, indicando que o modelo apresenta um bom ajuste para todos os dados calculados.

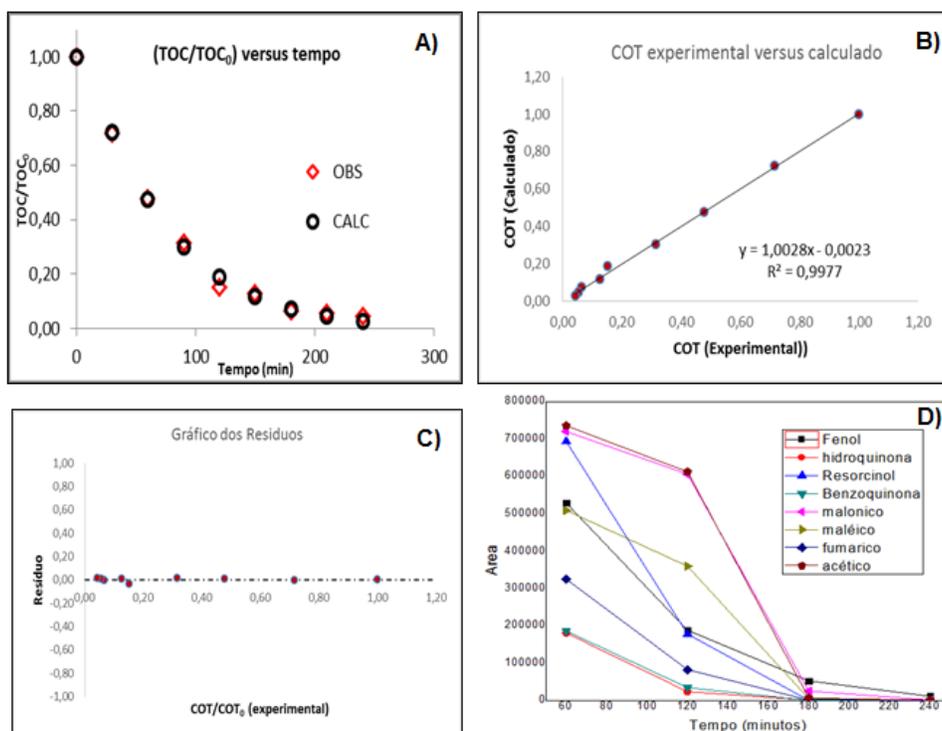


Figura 6: A) Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo Processo $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na sua condição ótima de operação. B) Comparação entre os valores calculados e observados da razão COT/COT^0 . C) Gráfico de distribuição de resíduos do modelo cinético. D) Gráfico dos intermediários formados observados durante a reação de degradação do fenol.

Na Figura 6C observa-se o gráfico de resíduos gerado, a fim de se observar mais nitidamente a dispersão dos dados. O emprego do modelo cinético permitiu representar de modo satisfatório (R^2 igual a 0,997) o perfil da fração residual dos compostos orgânicos presentes na fase líquida em função do tempo. Na Figura 6D demonstra os intermediários formados observados durante a reação da degradação do fenol. Os intermediários foram: hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona e ácidos: malônico, maléico, fumárico e acético.

Com os resultados obtidos pode-se concluir que o processo proposto $\text{BiPO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes, possibilitando o reuso do mesmo na

indústrias. Nas condições estudadas não será preciso nenhum outro tratamento complementar, pois com 96% do COT mineralizados o efluente está dentro nas normas do CONAMA 437/2011.

4. REFERÊNCIA

1. BAYARRI, B.; CARBONELL, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GARCIA, H. Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light. *Chemosphere*, v.72, p. 67–74, 2008.
2. BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, maio de 2011.
3. IURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D., VICENTE, M. A., GIL, A. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res*, v. 43, p. 1313-1322, 2009.
4. KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMES-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Chemistry\J. Photochem. Photobiol. A*, v. 230, p. 65-73, 2012.
5. KULKARNI, S. J.; TAPRE, R. W.; PATIL, S. V.; SAWARKARD, M. B. Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon. *Procedia Eng*, v. 51, p.300–307, 2013.
6. LI, Z.; YANG, S.; ZHOU, J.; LI, D.; ZHOU, X.; GE, C.; FANG, Y. Novel mesoporous g-C₃N₄ and BiPO₄ nanorods hybrid architectures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic performances. *Chem. Eng. J*, v. 241, p. 344–351, 2014.
7. LIN, H.; YE, H.; XU, B.; CAO, J.; CHEN, S. Ag₃PO₄ quantum dot sensitized BiPO₄: A novel p–n junction Ag₃PO₄/BiPO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catal. Commun.* v.37, p.55–59, 2013.
8. LIU, Y.; ZHU, Y.; BAI, X.; ZONG, R.; ZHU, Y. Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted with H₂O₂. *Appl. Catal., B: Environmental*, v. 142-143, p. 562-567, 2013.
9. PAN, C.; XU, J.; CHEN, Y.; ZHU, Y. Influence of OH-related defects on the performances of BiPO₄ photocatalyst for the degradation of rhodamine B. *Appl. Catal. B: Environmental*. v.115– 116, p. 314– 319, 2012.
10. WANG, D.; ZHONG, W.; XU, X. Phenol removal efficiencies of sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents. Research Center for Eco-Environmental Sciences. *Chinese Academy of Science*, v.217-218, p. 286-292, 2012.
11. XU, J.; LI, L.; GUO, C.; ZHANG, Y.; MENG, W. Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: Efficiency, intermediates and pathway. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 130–131, p. 285–292, 2013.
12. XUE, F.; LI, H.; ZHU, Y.; XIONG, S.; ZHANG, X.; WANG, T.; LIANG, X.; QIAN, Y. Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of BiPO₄ nano-cocoons and nanorods with different phases. *J. Solid State Chem*, v. 182, p. 1396–1400, 2009.
13. ZHANG, Y.; SELVARAJ, R.; SILLANPÄÄ, M.; KIM, Y.; TAI, C. The influence of operating parameters on heterogeneous photocatalytic mineralization of phenol over BiPO₄. *Chem. Eng. J*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.028>, 2014.
14. ZHONG, J.; ZHAO, W.; LAN, L.; WANG, J. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Eu³⁺ and Sm³⁺ codoped BiPO₄. *J. Rare Earths*, v. 32, p. 5, 2014.

AGRADECIMENTOS: PRH-28, ANP, CAPES FCT, CNPQ.