

Estudo da degradação do fenol por processos oxidativos avançados utilizando fotocatalise heterogênea com TiO_2

Rafael Stefano Costa Mallak* (Aluno de Graduação, Labplasma, UFERSA, Mossoró/RN);

Ruthilene Catarina Lima da Silva (Prof. Dra, CTMA, IFRN, Mossoró/RN);

Clodomiro Alves Júnior (Prof. Dr, Labplasma, UFERSA, Mossoró/RN);

Jussier de Oliveira Vitoriano (Bolsista de Desenvolvimento Tecnológico, Labplasma, UFERSA, Mossoró/RN);

Francisco Leonardo Gomes de Menezes (Mestre em Ciências Naturais, Laboratório de Processos Químicos, UFERSA, Mossoró/RN);

*Email: rafaelmallak@hotmail.com

resumo:

Um dos grandes desafios da extração do petróleo é a quantidade de água produzida no processo, que gera um grande investimento para o tratamento desse efluente visando seu descarte no meio ambiente. O fenol é componente em concentrações significativas nessa água de produção como mencionado por Milhome *et al.* em 2009. O fenol é um composto químico altamente tóxico que se ingerido, inalado ou absorvido pela pele pode ser fatal ao organismo vivo. A presente pesquisa buscou investigar uma alternativa para a redução da concentração de fenol em uma solução aquosa de fenol através de um tratamento por processo oxidativo avançado utilizando a fotocatalise heterogênea e o TiO_2 como catalizador. A fotocatalise foi realizada em um reator contendo uma lâmpada de radiação UV com potência de 30 W com o comprimento de onda de 254 nm. A influência do volume de solução tratada e da variação do volume foi investigada usando volumes de 200 ml e 500 ml de solução com 100 mg/L de fenol e 1 g/L de TiO_2 e duração de radiação de 2 horas. Os resultados mostraram que a variação do volume de solução durante o tratamento tem influência sobre a eficiência de degradação fotocatalítica do fenol onde nos ensaios com 200 ml e retirada de 10 ml de solução a cada 10 min, a degradação foi de 61,46%, já os testes com volume de 200 ml sem retirada de mostra, observou-se 20,2% de eficiência aparente de degradação.

palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; Fotocatalise; Fotodegradação do fenol; TiO_2 .

1. Introdução

A escassez dos recursos naturais e os problemas gerados no meio ambiente devido à poluição, desmatamento e queimadas direcionam pesquisas com ênfase na área de recuperação de efluentes (gasoso ou líquido). Dentre os efluentes que causam poluição ambiental, podem-se destacar aqueles ocasionados pela extração do petróleo. Durante o processo de extração de petróleo são extraídas também grandes quantidades de água, conhecida como “água produzida”, que gera um grande investimento para o tratamento desse efluente antes de ser descartado ao meio ambiente. O fenol é componente em concentrações significativas na água produzida como mencionado por Milhome *et al.* 2009.

O fenol é um composto químico altamente tóxico que se ingerido, inalado ou absorvido pela pele pode ser fatal ao organismo vivo. Ao longo prazo de exposição também pode causar diversos tipos de câncer.

Por prejudicar o meio ambiente a água produzida não pode ser lançada na natureza contendo fenol presente na solução. Toda água de produção é fiscalizada pela Agência Nacional de Águas (ANA) que é um órgão do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) conforme a resolução CONAMA 393/07. Desta forma torna-se fundamental a busca por alternativas que sejam eficientes no tratamento desse efluente. Os processos de oxidação avançada (POA) constituem soluções de baixo custo de implementação, são eficientes na degradação de compostos orgânicos, servindo, portanto, na correção da água através da destruição de poluentes de difícil degradação.

Mota (2005) revela que processos oxidativos avançados são tratamentos que a partir da geração do radical livre OH^\bullet começam a oxidar qualquer classe de compostos orgânicos gerando CO_2 e H_2O . Esses radicais podem ser obtidos por: H_2O_2 e luz UV, Ozônio e luz UV, fotólise de água e luz UV ou fotocatalise com TiO_2 . Portanto, os vários POA encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Heterogêneos. O primeiro ocorre numa única fase e utiliza O_3 , H_2O_2 ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo. O segundo utiliza semicondutores como catalisadores (ex. dióxido de titânio/ TiO_2 , óxido de zinco/ ZnO , óxido de tungstênio/ WO_3 , etc.)

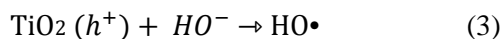
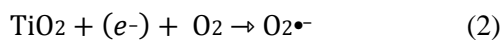
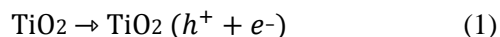
Segundo Neto (2002) fotocatalise heterogênea é realizada pela incidência de luz UV sobre catalisadores semicondutores fotossensíveis, como o TiO_2 , fazendo com que realize uma excitação do elétron da banda de valência para banda de condução. Essa migração cria sítios oxidantes e redutores na partícula do catalisador, esses sítios são chamados de e^-/h^+ (elétrons/vacância). Outra forma de fotocatalise heterogênea é a criação de radicais livres como o OH^\bullet também proveniente desses sítios que como tem um alto poder oxidante destrói contaminante, como compostos orgânicos, podendo oxidar esses compostos até o CO_2 .

O presente trabalho buscou investigar a influência do volume de solução na eficiência de degradação fotocatalítica de fenol em solução aquosa utilizando nanopartículas de TiO_2 como catalizador e fonte de radiação UV.

1.1 Mecanismo de degradação

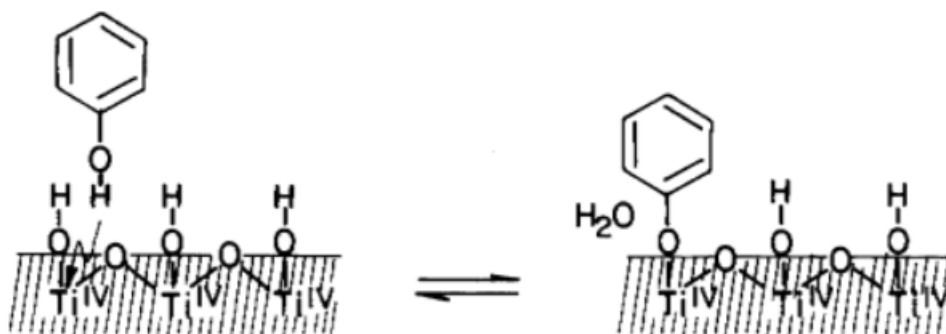
Uma solução com TiO_2 na presença de luz UV resulta na geração de vacâncias e radicais livres OH^\bullet provenientes de sítios oxidantes e redutores na partícula do catalisador.

As reações para a criação de radicais de $\text{OH}\cdot$ e a vacância são apresentadas nas equações 1 e 3 (Mota, 2005).



Esses radicais e vacâncias, por serem altamente oxidativos, atacam o fenol na solução que está adsorvido na superfície do TiO_2 , conforme esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Adsorção de fenol na superfície do TiO_2 .



Fonte: Ziolli e Jardim (1998).

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

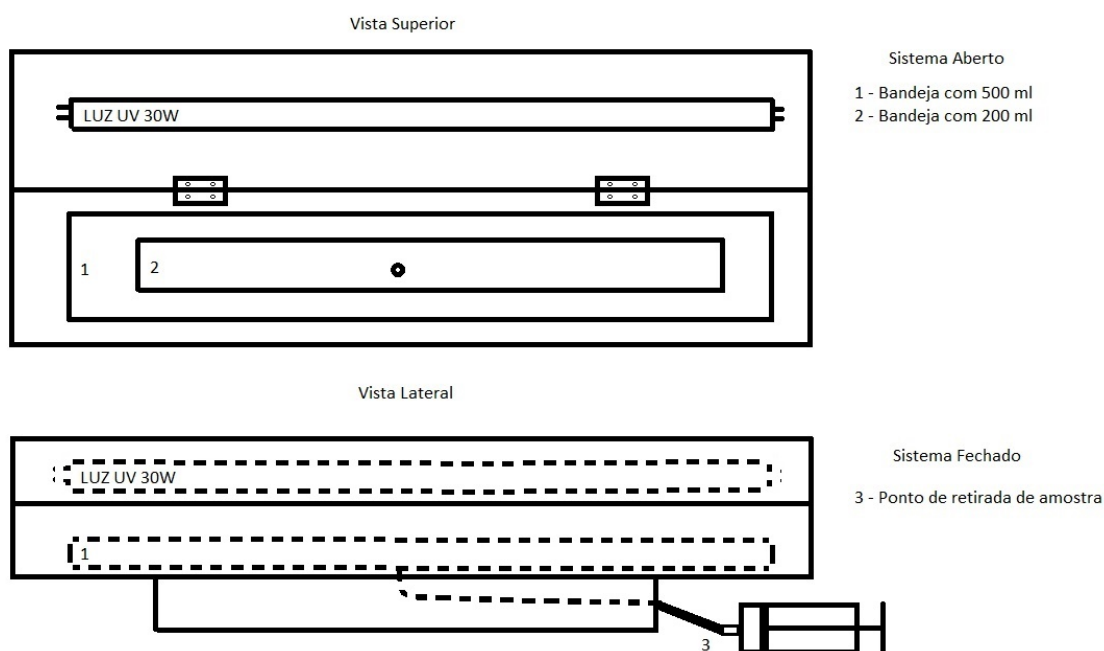
A solução foi preparada a partir da pesagem do fenol em uma balança de precisão e adição de água destilada, utilizando balões volumétricos e pipetas, de modo com que a solução tivesse a concentração de 100 mg/L. Depois de padronizada a solução foi homogeneizada através de um agitador magnético por 1 hora. A solução foi acrescida de 1 g/L TiO_2 Degussa P-25 com 20 μm de tamanho, foi utilizada essa concentração baseado nos estudos de Ling *et al.* em 2015 que contataram essa como a concentração ideal para fotocatalise utilizando TiO_2 como catalizador, segundo estes autores uma concentração acima deste valor pode resultar em aglomeração do catalizador na superfície. Na sequência a solução foi homogeneizada através de um agitador magnético por 10 minutos. O pH da solução de fenol e água destilada exerce influência sobre a solução como mostra Neto em 2002. Para os presentes testes o pH da solução final foi ajustado para 5 utilizando HCl e/ou NaOH pois segundo esse autor esse valor de pH apresentou boa eficiência.

2.2 Metodologia

Para essa pesquisa foi construído um reator fotocatalítico em batelada com uma lâmpada germicidal UV modelo GL T8 30 W com comprimento de onda de 254 nm, 26 mm de diâmetro, 894,6 mm de comprimento, 54,5 uW/cm^2 de UV-A, G13 base e 25 PCS/CTN. O reator foi

confeccionado em PVC com comprimento de 1 m e diâmetro de 50 mm, bipartido na horizontal. O interior é constituído de uma lâmpada UV e uma base para acomodar uma bandeja contendo a solução. As bandejas utilizadas tinham capacidade de 200 e 500 ml. Em baixo da bandeja foi acoplada uma mangueira para a coleta de amostras. A Figura 2 mostra o desenho esquemático do reator.

Figura 2 – Reator fotocatalítico em batelada, com fonte de radiação UV.



Fonte: Autoria própria (2015).

2.2.1 Ensaios com 200 ml

Para a realização dos ensaios foi colocado no reator fotocatalítico 200 ml de solução com e sem TiO_2 na amostra. Durante as 2 h de ensaio foram retiradas do reator amostras de 10 ml, para verificar se pequenos volumes interferem na eficiência da degradação, as amostras foram retiradas a cada 10 minutos para verificar a concentração de fenol através da sua absorbância no espectrofotômetro UV-Vis. As amostras contendo TiO_2 foram filtradas com uma membrana de $0,22 \mu\text{m}$ de PVDF (Millipore) antes de ir para o espectrofotômetro, seguindo a metodologia adotada por Lin *et al.* (2011), Morawsky *et al.* (2006) e Neto (2002), para não ter interferência do TiO_2 na leitura da absorbância. Desta forma, o TiO_2 que tem partícula muito maior que o comprimento da membrana ficava retido na mesma. Já o fenol passava pela membrana porque no momento do preparo da solução inicial ele se liquefaz, conforme constatado pelos ensaios controle.

Para estudar a influência da variação de volume de solução sobre a eficiência de degradação do fenol, foi realizado ensaio com 200 ml de solução com TiO_2 sem retirar amostras no decorrer do ensaio. A análise da concentração de fenol foi feita antes e após o ensaio através da sua absorbância no espectrofotômetro.

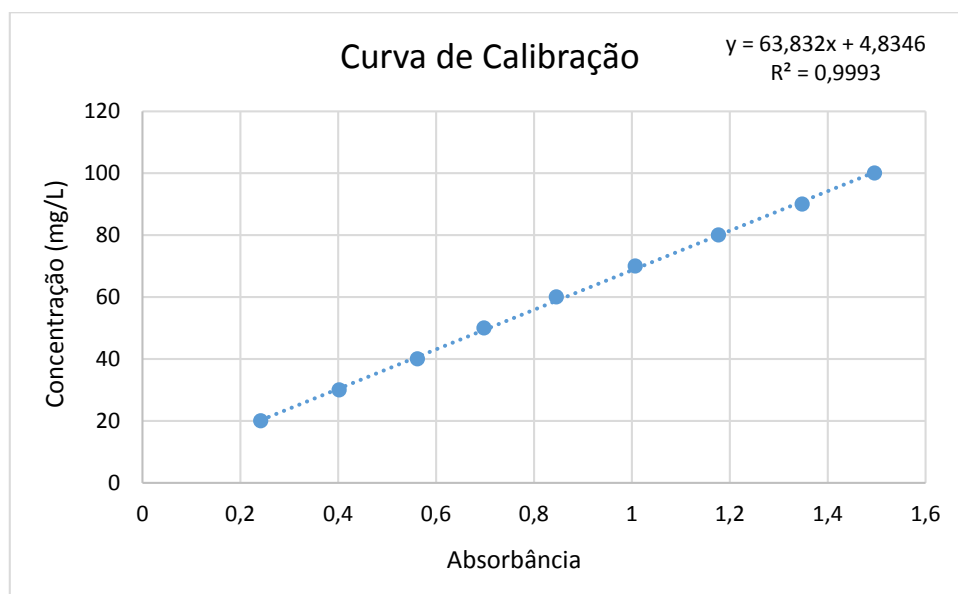
2.2.2 Ensaios com 500 ml

Para a realização dos ensaios foi colocado no reator fotocatalítico 500 ml de solução com e sem TiO_2 na amostra. Durante as 2 h de ensaio foram retiradas do reator amostras de 10 ml a cada 30 minutos para verificar a concentração de fenol através da sua absorbância no espectrofotômetro. As amostras contendo TiO_2 foram filtradas com uma membrana de $0,22\ \mu\text{m}$ de PVDF (Millipore) para não ter interferência do TiO_2 na leitura da absorbância no espectrofotômetro.

2.3 Caracterização

A avaliação da eficiência de degradação do fenol foi realizada utilizando um espectrofotômetro Evolution 600 UV/Vis. A curva de calibração no espectrofotômetro foi realizada utilizando soluções com as concentrações de 100 mg/L, 90 mg/L, 80 mg/L, 70 mg/L, 60 mg/L, 50 mg/L, 40 mg/L, 30 mg/L e 20 mg/L e absorbância com o comprimento de onda de 269 nm. Esse método direto UV/VIS para a determinação da concentração do fenol foi apresentado por Neto em 2002. Através da curva de calibração apresentada na Figura 3 é possível calcular a concentração de fenol em uma solução, utilizando a leitura de absorbância no espectrofotômetro.

Figura 3 – Curva de calibração da solução de fenol no espectrofotômetro.



Fonte: Autoria própria (2015).

2.4 Eficiência de degradação do fenol

Pela curva de calibração foi gerada uma equação na qual a variável y corresponde a concentração em mg/L e a variável x corresponde a absorbância, conforme observado na equação 4.

$$y = 63,832x + 4,8346 \quad (4)$$

Com essa equação pode-se descobrir as concentrações das amostras tiradas do espectrofotômetro substituindo a variável x por cada leitura de absorbância no comprimento de onda de 269 nm. Com esses valores de concentrações obtiveram-se as concentrações iniciais e as concentrações posteriores. Então a partir desses valores encontrou-se a eficiência relativa através da equação 5.

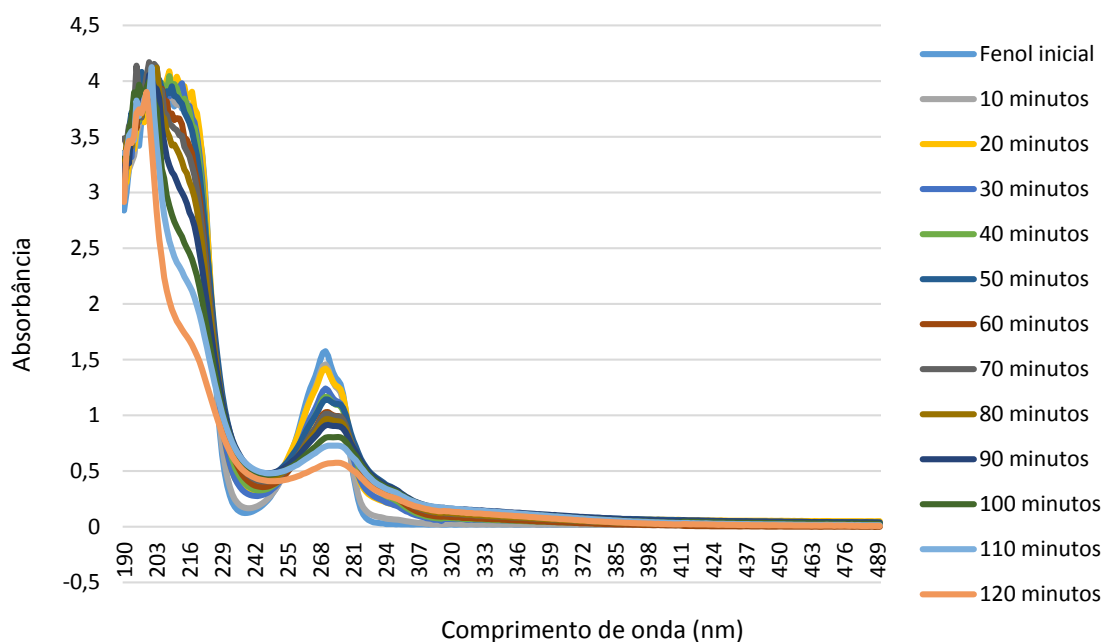
$$Ef = 100 - \left(\frac{C \cdot 100}{C_o} \right) \quad (5)$$

3. Resultados e discussão

Foram realizados dois tipos de ensaios com 200 ml, o primeiro foi retirando uma amostra de 10 ml a cada 10 minutos por 2 horas (chamado de teste 200 ml TiO₂) e o segundo não foi retirado amostra no decorrer do ensaio, sendo analisadas amostras do antes e após as 2 h de ensaios (chamado de teste 200 ml TiO₂ contínuo). Para o teste de 500 ml foi retirado amostras a cada 30 minutos por 2 horas.

Nas Figuras 4, 5 e 6 são apresentados os espectros de absorbâncias obtidos nos ensaios de 200 ml e 500 ml utilizando o TiO₂ P-25 como catalizador. Observa-se no gráfico da Figura 4 a redução no pico formado em 269 nm, relacionado ao fenol.

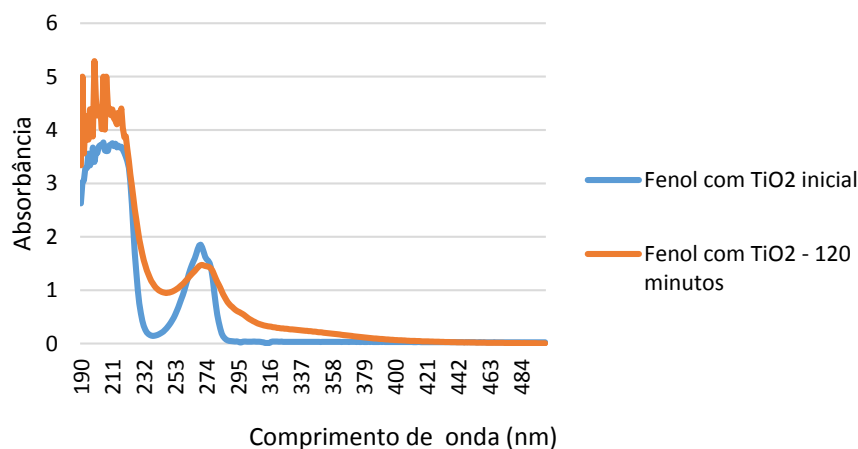
Figura 4 – Espectro de absorbância das amostras retiradas no ensaio de 200 ml com TiO₂, retirando amostras a cada 10 minutos.



Fonte: Autoria própria (2015).

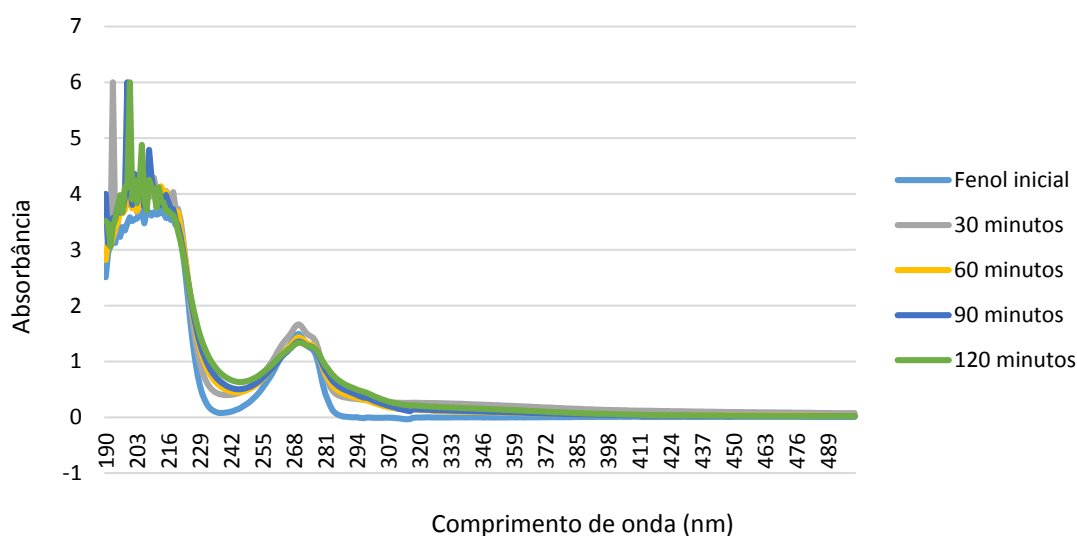
Nas Figuras 5 e 6 pode-se observar uma redução suave no pico em que se encontra o fenol, quando comparado à redução apresentada na Figura 4. Este resultado é um indicativo da menor redução de concentração de fenol nas soluções ensaiadas com 200 ml sem retirar a amostras no decorrer do ensaio e com 500 ml.

Figura 5 – Espectro de absorvância das amostras retiradas no ensaio de 200 ml com TiO_2 retirando uma amostra após 2 horas



Fonte: Autoria própria (2015).

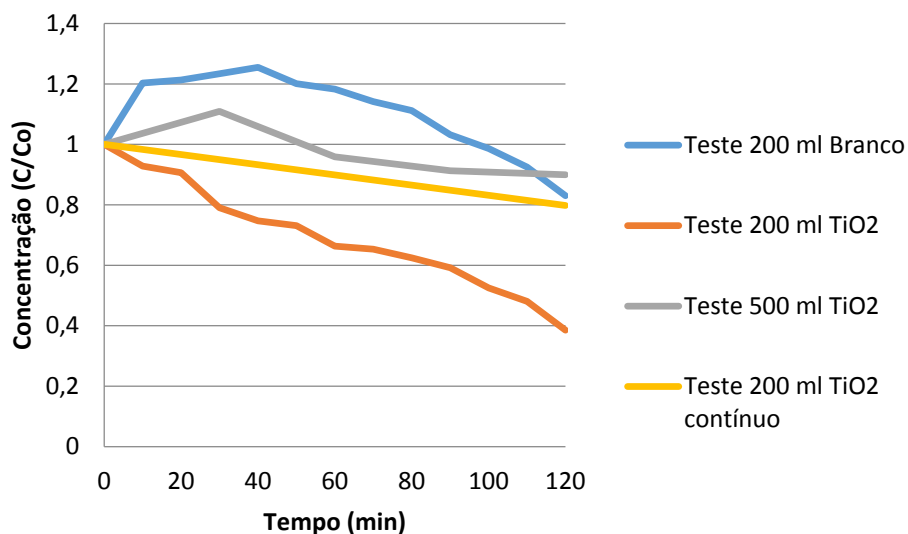
Figura 6 – Leitura do espectrofotômetro do TiO_2 no teste de 500 ml retirando amostras a cada 30 minutos por 2 horas.



Fonte: Autoria própria (2015).

Na Figura 7 é apresentada a variação de concentração de fenol na solução (C/C_0) no decorrer das duas horas para todos os ensaios, incluindo o controle (chamado de teste 200 ml Branco). Pode-se observar que a utilização do catalizador P-25 resultou em maior redução de concentração de fenol quando comparado ao ensaio controle. Provavelmente devido à capacidade do catalizador em formar radicais livres OH^\bullet para oxidar o fenol, quando na presença de uma fonte de radiação UV.

Figura 7 – Curvas de degradação do fenol sob fonte de luz UV (254 nm, 30 W) em reator fotocatalítico.



Fonte: Autoria própria (2015).

O volume exerceu influência sobre a eficiência de degradação do fenol como pode ser observado pelos resultados dos testes com 200 ml, pois ao retirar amostras no decorrer do ensaio, o volume era continuamente reduzido, isso fez com que a eficiência atingisse o valor de 61,4%, já no teste sem retirar amostras, essa variação de volume foi praticamente eliminada, resultando em uma eficiência de 20,2 %. Além disso, ao realizar ensaio com 500 ml de volume, apesar de serem retiradas amostras para análise, constatou-se que a eficiência de degradação do fenol foi de 10,3%. Desta forma, o aumento no volume inicial de ensaio acarreta em redução da eficiência de degradação, assim como, a redução de volume no decorrer dos testes resulta em aumento nesta eficiência. Estes resultados são compatíveis com os apresentados por Alves *et al.* (2013) que estudaram a atividade fotocatalítica do TiO₂ P-25 na degradação do fenol utilizando uma lâmpada de mercúrio de 250 W de potência e um volume inicial de 250 ml de solução aquosa de fenol com 200 mg/L. Eles constataram uma eficiência de degradação de 55% após 3 h de ensaio, sendo retiradas alíquotas de 5 ml de solução a cada 30 minutos de ensaio.

4. Conclusões

A eficiência de degradação fotocatalítica do fenol foi estudada utilizando um reator com radiação UV e o TiO₂ P-25 como catalizador. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- A adição do TiO₂ P-25 resultou em aumento da eficiência de degradação, quando comparada ao ensaio controle. Isso se deve ao fato de se criar mais radicais livres OH• para oxidar o fenol.
- O volume inicial exerce influência sobre a eficiência de degradação do fenol, onde o seu aumento de 200 ml para 500 ml resultou em redução da eficiência de degradação.
- A redução de volume no decorrer dos ensaios de 200 ml induziu a uma relativamente alta eficiência de degradação (61,4%), quando comparado ao ensaio de 200 ml, sem variação de volume (20,2%).

Study of phenol degradation by advanced oxidation processes using heterogeneous photocatalysis with TiO₂

Abstract: One of the great challenges of the oil extraction is the amount of water produced in the process, which creates a great investment for the treatment of the effluent aimed at its disposal in the environment. The phenol component is in significant concentrations in this production water as mentioned by Milhome *et al.* in 2009. Phenol is a highly toxic chemical that if ingested, inhaled or absorbed through the skin can be fatal to the living organism. The present study aimed to investigate an alternative to the reduction of the phenol concentration in an aqueous solution of phenol by treatment by advanced oxidation processes using heterogeneous photocatalysis and TiO₂ as a catalyst. The photocatalysis was carried out in a reactor containing a UV lamp with power of 30 W at the wavelength of 254 nm. The influence of the treated solution volume and volume change was investigated using volumes of 200 ml and 500 ml of solution with 100 mg/L of phenol and 1 g/L TiO₂ and duration of radiation 2 hours. The results showed that the variation of the volume of the solution during treatment has an influence on the photocatalytic degradation efficiency of phenol where the tests with 200 ml and withdrawing 10 ml of the solution every 10 min, the degradation was 61.46%, since the tests with 200 ml volume shows no withdrawal, there was a 20.21% efficiency apparent degradation.

Keywords: Advanced Oxidation Processes; Photocatalysis; Photodegradation of phenol; TiO₂.

Referências bibliográficas

- ALVES, G. C.; COSTA, P. A.; LIMA, A. M. F.; MACHADO, N. R. C. F.; SANTANA, V. S.; MARQUES, R. G. EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DO FENOL. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, V. 5, N°.: 3, Edição Especial Out/2013.
- LIN, S. H.; CHIOU, C. H.; CHANG, C. K. JUANG, R. S. PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL ON DIFFERENT PHASES OF TiO₂ PARTICLES IN AQUEOUS SUSPENSIONS UNDER UV IRRADIATION, **Journal of Environmental Management**, V. 92, N°.: 12 , 2011.
- LING, H.; KIM, K.; Liu, Z.; SHI, J.; ZHU, X.; HUANG, J. PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL IN WATER ON AS-PREPARED AND SURFACE MODIFIED TiO₂ NANOPARTICLES, **Catalysis Today**, V. 246, N°.: 11 , 2015.
- MILHOME, M. A. L.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F.; RIBEIRO, J. P.; CARVALHO, T. V.; QUEIROZ, D. C. REMOVAL OF PHENOL AND CONVENTIONAL POLLUTANTS FROM AQUEOUS EFFLUENT BY CHITOSAN AND CHITIN, **Química Nova**, V. 32, N°.: 8, 2009.
- MORAWSKI, A. W.; JANUS, M.; TRYBA, B.; INAGAKI, M.; KALUCKI, K. TiO₂-ANATASE MODIFIED BY CARBON AS THE PHOTOCATALYSIS UNDER VISIBLE LIGHT. **C. R. Chimie**, V. 9, N°.: 5-6, 2006.
- MOTA, A. L. N. **DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO APLICÁVEL NO TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS PRESENTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**, Mestrado em Engenharia Química, N. de páginas: 99, 2005.

NETO, G. C. **DECOMPOSIÇÃO DE FENOL E EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**, Mestrado em Engenharia Química, N. de páginas: 82, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. MECANISMO DE FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CATALISADA POR TiO_2 , **Química Nova**, V. 21, N°. : 3, 1998.