



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL EM UM REATOR SLURRY: LEVANTAMENTO DE DADOS CINÉTICOS

Fernanda Vargas e Silva¹, Marla Azário Lansarin¹, Celso Camilo Moro²

¹Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (LARET)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {fervs, marla}@enq.ufrgs.br

²Laboratório de Sólidos e Superfícies IQ/UFRGS
Avenida Bento Gonçalves, 9500 CEP 91501-970 - Cidade: Porto Alegre – RS - BRASIL, E-MAIL:
celso@iq.ufrgs.br

Palavras Chaves: Fenol, Fotocatálise Heterogênea, Cinética

Resumo: A cinética da degradação fotocatalítica do fenol foi estudada em um reator slurry, com volume de 1000mL, utilizando-se TiO₂ (P-25, Degussa). Como fonte de radiação, foi usada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, na qual o bulbo externo foi substituído por um bulbo de pyrex. A reação foi acompanhada através da variação da concentração de fenol. Os ensaios foram realizados em pH natural da solução, 6.5, tendo sido avaliadas as influências do volume reacional, da massa de catalisador, das perdas por evaporação, do tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, além da possível existência de fotólise. Observou-se que a taxa da reação de degradação fotocatalítica do fenol pode ser aproximada por uma cinética de pseudoprimeira ordem na faixa de concentrações estudada, sendo sua constante igual a $2,0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, na temperatura de estudo, 30°C.

1 INTRODUÇÃO

A proteção e preservação dos mananciais aquíferos são uma das maiores preocupações mundiais na atualidade. A contaminação das águas por compostos orgânicos representa sérios riscos à saúde pública, pois muitos deles são potencialmente tóxicos, como acontece com os compostos fenólicos. A contaminação das águas subterrâneas, rios e solo por fenóis pode se dar de diversas maneiras, tais como vazamentos acidentais de petróleo, lixiviação do lixo químico ou por descarga direta (Tiburtius et al, 2004).

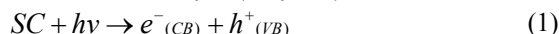
A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº357 de 2005,

referente aos padrões de qualidade de águas e disposição de efluentes, estabelece o valor máximo de fenóis totais (que reagem com a 4-aminoantipirina) admissível em efluentes em $0,5 \text{mgL}^{-1}$.

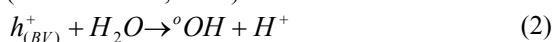
Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias extremamente eficientes para o tratamento de efluentes, uma vez que destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase (Konstantinou & Albanis, 2003). A fotocatalise heterogênea é um destes processos, e se caracteriza pelo uso de semicondutores que, ao serem irradiados por luz UV, geram vacâncias positivas ao



promover um elétron da sua banda de valência para a banda de condução (reação 1).



Estas vacâncias ao reagirem com a água adsorvida na superfície do semicondutor geram radicais livres hidroxilas ($^{\circ}\text{OH}$) (reação 2), agentes altamente oxidantes ($E^{\circ}=2,8\text{V}$) (Nogueira & Jardim, 1998) cuja principal característica é a baixa seletividade: uma vez gerado, ele reage rápida e indiscriminadamente com qualquer molécula orgânica. Estas reações de degradação fazem com que as moléculas orgânicas se transformem em moléculas mais simples, tais como CO_2 e H_2O (Tiburtius et al, 2005).



Reações de recombinação do par elétron-vacância podem ocorrer, transformando energia em calor (Nogueira & Jardim, 1998), diminuindo a eficiência do sistema (reação 3). Por isso, muitas vezes, utiliza-se aeração artificial, uma vez que o O_2 fornecido atuará com um aceptor deste elétron, gerando o superóxido O_2° (Pirkanniemi & Sillanpää, 2002) ou o radical HO_2° (reações 4-5).



A degradação fotocatalítica do fenol foi estudada por diversos autores, usando TiO_2 em suspensão ou imobilizado (Chen & Ray, 1999, Chun et al, 2000, Grzechulska & Morawski, 2003, Liu & Gao, 2004, Salah et al., 2004, Salaices et al., 2004, Gimeno et al., 2005). Nestes trabalhos foram empregadas fontes de irradiação variando entre 15 e 700W. A concentração foi monitorada, na maioria dos casos, por HPLC, GC e TOC e foram alcançadas degradações que variam entre 43% e a completa mineralização.

O ataque do radical hidroxila ao anel aromático do fenol durante o processo de fotocatalise heterogênea gera uma série de compostos intermediários. Devido ao fato do grupo OH, característico do fenol, ser um ativante orto/para, os principais subprodutos são o orto-dihidroxibenzeno (o-DHB), para-dihidroxibenzeno (p-DHB) (Salaices et al, 2004; Sobczynski et al, 2004). No entanto, ainda não são conhecidos todos os subprodutos desta reação. (Lasa et al, 2005)

O principal objetivo deste trabalho é o levantamento dos dados cinéticos da degradação fotocatalítica de fenol em um reator *slurry*, visando

a aplicação dos resultados no projeto, construção e modelagem de um reator contínuo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O fenol (Vetec) foi usado em solução aquosa de 50mgL^{-1} , preparado a partir de uma solução estoque de 1000mgL^{-1} . As soluções de NH_4OH (Synth), solução-tampão de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth), 4-aminoantipirina (Sigma) e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Merck) foram preparadas com água destilada e deionizada. TiO_2 (Degussa P-25, 75% anatase – 25% rutilo, área superficial $50\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) foi usado como catalisador, sem tratamento prévio. Todos os reagentes apresentavam grau P.A.

2.1 Degradação Fotocatalítica de fenol

A degradação fotocatalítica de fenol foi realizada em um reator do tipo *slurry*, com capacidade de 1000mL, encamisado, agitado magneticamente e com borbulhamento de ar (13mLs^{-1}), que pode ser visto na Figura 1. A radiação ultravioleta foi obtida através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão tipo HPL-N de 125W (Philips), que teve seu bulbo retirado e lavado para eliminar a camada de fósforo responsável pela filtragem dos raios UV e posteriormente recolocado. A intensidade irradiada por esta lâmpada, no comprimento de onda de 365nm foi de $7,02\text{Wm}^{-2}$, medida em um radiômetro Cole Parmer modelo 9811-50. O catalisador (TiO_2) foi utilizado em suspensão em quatro concentrações diferentes: 200, 300, 400 e 500mgL^{-1} . O sistema de degradação foi isolado em uma caixa de madeira visando a proteção do operador e a eliminação da influência de outras fontes de radiação UV. Todo o sistema foi arrefecido por um ventilador de modo a evitar o superaquecimento. Amostras (3mL) foram coletadas em intervalos regulares e centrifugadas em uma centrífuga CENTRIBIO a 4000ppm por 10min de modo a eliminar o catalisador da solução. Todas as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de feixe duplo modelo Cary300, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1cm. A curva de calibração para o fenol foi feita com concentrações de 1,2,3,4 e 5mgL^{-1} . A determinação de fenóis totais foi feita através do método colorimétrico da 4-aminoantipirina (APHA, 1998). A temperatura da mistura reacional foi monitorada por um termopar e durante os experimentos se manteve em torno de 30°C .

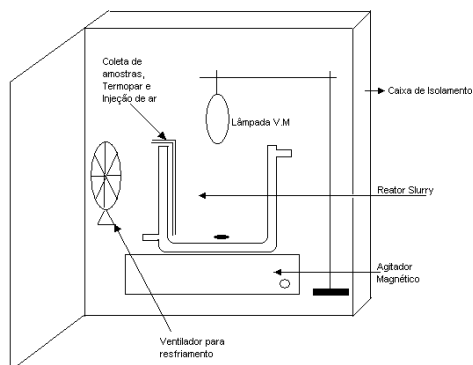


Figura 1: Sistema Fotocatalítico

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes de serem iniciados os ensaios referentes à cinética de degradação fotocatalítica do fenol, foi necessário realizar uma série de experimentos preliminares, os quais passam a ser relatados.

3.1 Curva de Calibração

A curva de calibração foi construída com concentrações variando entre 1 e 5mgL⁻¹, devido ao fato destas concentrações serem, também, os limites de absorbância do espectrofotometro UV-Vis (0,1 à 0,9). Cada solução foi preparada a partir de uma solução estoque de 1000mgL⁻¹. A equação da reta obtida ($y = 0,1323x - 0,029$) apresentou correlação de 0,9999. Nesta curva, “y” representa a absorção da solução e “x”, a concentração de fenol, em mgL⁻¹.

3.2 Análise das perdas por evaporação

Para garantir que as perdas de fenol por evaporação não seriam confundidas com a degradação fotocatalítica, foi realizado um experimento sem luz e sem catalisador, apenas com borbulhamento de ar. Amostras foram retiradas em intervalos de 30min e analisadas por espectrofotometria. Conforme mostrado na Figura 2, não foram evidenciadas perdas significativas por evaporação.

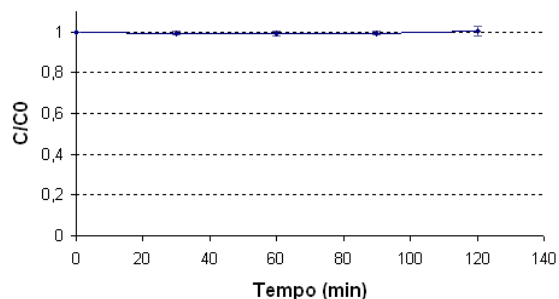


Figura 2: Análise da influência da evaporação na degradação fotocatalítica de fenol (50mgL⁻¹, 1000mL, Q_{ar}=13mLs⁻¹)

3.3 Adsorção de fenol na superfície do catalisador

O tempo necessário para que se atinja o equilíbrio adsorção-dessorção na superfície do catalisador é uma importante variável a ser definida, pois a redução da concentração de fenol na solução devido à sua adsorção na superfície pode ser confundida com fotodegradação.

Os ensaios para determinar a capacidade de adsorção do fenol pelo TiO₂ foram realizados no reator slurry, já descrito, com borbulhamento de ar e com concentrações de 0,3gL⁻¹ de TiO₂ e 50mgL⁻¹ de fenol. Alíquotas de 3mL eram retiradas em intervalos regulares, centrifugadas e analisadas imediatamente. A variação total do volume reacional nestes ensaios foi de 30mL, a qual foi ignorada.

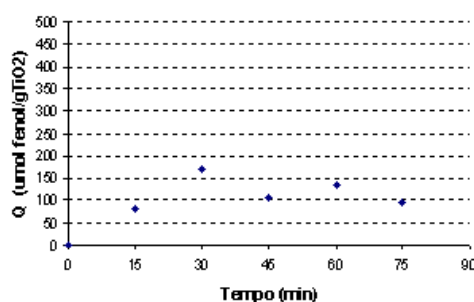


Figura 3: Determinação do tempo necessário para se alcançar o equilíbrio de adsorção do fenol. ([fenol]= 50mgL⁻¹, Q_{ar}=13mLs⁻¹, [TiO₂]=0,3gL⁻¹)

O valor máximo de adsorção foi de 170µmolg⁻¹ TiO₂ em 30min de teste, como mostra a Figura 3. Através deste experimento definiu-se um tempo mínimo de 45min, no qual a solução deveria ficar em contato com o catalisador, na ausência completa de luz, chamado de “tempo no escuro”,



antes de iniciada a irradiação.

Chen & Ray registraram que o fenol apresenta uma baixa capacidade de adsorção no TiO_2 P-25, de $3,28 \mu\text{mol g}^{-1}$ TiO_2 , utilizando concentrações de 2g L^{-1} de TiO_2 e uma concentração de fenol média de 8mg L^{-1} .

3.4 Influência da fotólise direta na degradação de fenol

Em um processo fotocatalítico, ambos, TiO_2 e radiação, são necessários para que ocorra a reação. Para verificar a possível existência de degradação da molécula na ausência de catalisador (fotólise), uma solução de fenol (50mg L^{-1}) foi exposta apenas à radiação UV, na ausência de catalisador.

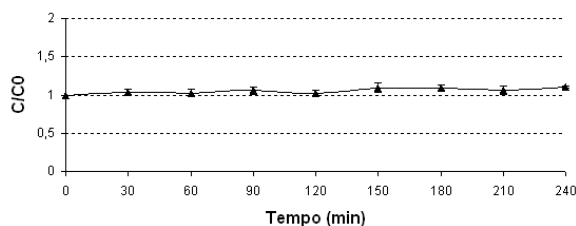


Figura 4 – Variação da concentração de fenol quando exposto à radiação UV, na ausência de catalisador. ($[\text{fenol}] = 50 \text{mg L}^{-1}$, $V = 1000 \text{mL}$, $UV: 125 \text{W}$, $Q_{ar} = 13 \text{ml/s}$)

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que, após cerca de 4h de exposição, não há degradação significativa do fenol pelo processo de fotólise.

Sabe-se que o fenol sofre fotólise direta apenas quando exposto à uma faixa de comprimento de onda UV $200 \text{nm} < \lambda < 300 \text{nm}$, na presença de O_2 (Chun et al. 2000).

3.5 Análise da influência da variação do volume da mistura reacional

A influência do volume total ocupado pela mistura reacional foi testada através da degradação de fenol em dois volumes diferentes: 1000mL e 400mL. Verificou-se que, nas condições em que foram realizados os experimentos, não há relação entre o volume reacional e a velocidade de degradação fotocatalítica do fenol, como mostrado na Figura 5. Optou-se por trabalhar com o volume de 1000mL

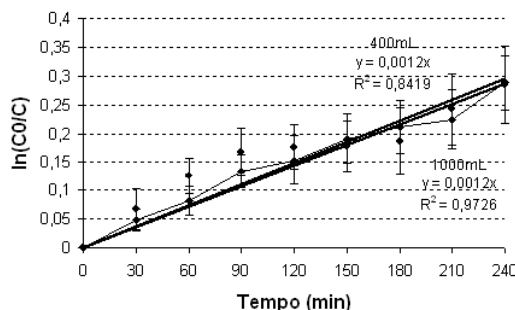


Figura 5: Influência do volume da mistura reacional na degradação fotocatalítica de fenol ($[\text{fenol}] = 50 \text{mg L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,3 \text{g L}^{-1}$, $UV: 125 \text{W}$, $Q_{ar} = 13 \text{ml s}^{-1}$, $\blacktriangle = 1000 \text{mL}$, $\bullet = 400 \text{mL}$)

3.6 Análise da influência da massa de catalisador

A influência da massa de catalisador sobre a degradação de fenol foi testada variando-se a concentração do catalisador na mistura reacional. A Figura 6 mostra que, para concentrações baixas de catalisador na suspensão, a degradação é ineficiente devido escassez de sítios ativos capazes de gerar radicais livres oxidantes. Aumentando gradativamente esta concentração, a taxa de degradação aumenta até um certo ponto, a partir do qual começa a decrescer. Isto ocorre porque nas concentrações altas a solução se torna muito opaca, impedindo a penetração da luz.

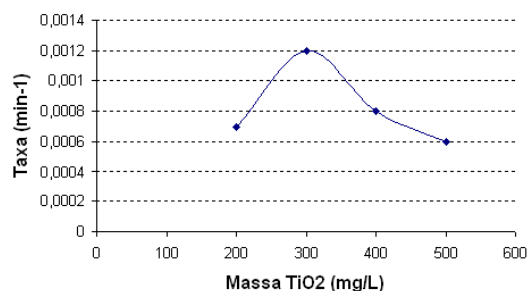


Figura 6: Influência da massa de catalisador sobre a degradação fotocatalítica de fenol ($[\text{fenol}] = 50 \text{mg L}^{-1}$, 1000mL , $UV: 125 \text{W}$, $Q_{ar} = 13 \text{mL/s}$)

3.7 Ensaio de Mineralização Total de Fenol

Um experimento realizado para determinar o tempo de mineralização total do fenol foi feito com o mesmo aparato dos demais ensaios, com volume de mistura reacional de 1000mL, concentração inicial de fenol de 50mg L^{-1} e $0,3 \text{g L}^{-1}$



de catalisador em suspensão. Foram coletadas amostras de 3mL em intervalos de 30min até 4h de reação e após este tempo, em intervalos maiores, até que se completassem cerca de 33h de reação. Os resultados da Figura 7 mostram que, após 33h de reação, apenas 70% de degradação foi alcançada.

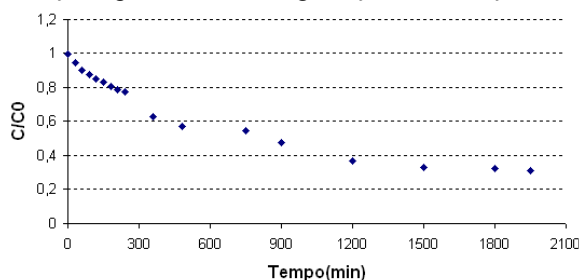


Figura 7: Experimento de mineralização total de fenol ([Fenol]=50mgL⁻¹, V=1000mL, [TiO₂]=0,3gL⁻¹, Qar= 13mLs⁻¹)

Diversos autores registraram a completa mineralização do fenol por fotocatalise com TiO₂ (Chen et al., 1999, Chun, 2000, Salah et. al 2004, Salaices et al., 2004, Gimeno et al, 2005). No entanto, as diferentes condições nas quais foram realizados os experimentos não permitem uma comparação de resultados entre si ou com o deste trabalho.

3.8 Cinética da Degradação Fotocatalítica do Fenol

O estudo da degradação fotocatalítica de fenol realizado por Lasa et al apresenta um modelo reacional do tipo série/paralelo, incluindo as reações de formação de intermediários e a mineralização direta do fenol. Uma melhor compreensão do mecanismo proposto pode ser vista no trabalho de de Lasa et al, 2005.

O decaimento da concentração de fenol ao longo do tempo pode ser expresso como:

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{-k_f C_f}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (1)$$

onde k_f é a constante da reação de degradação do fenol, C_f é a concentração do fenol, K_j é a constante de adsorção e C_j é a concentração de cada uma das espécies presentes na reação.

O método colorimétrico de determinação das espécies fenólicas utilizado neste trabalho, baseado na reação com a 4-amino-antipirina permite apenas determinar o fenol e o fenol orto e meta-substituído. Porém, o mecanismo proposto por Lasa não inclui a formação do composto meta-

substituído. Assim, a equação 1 pode ser expressa como:

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{-(k_{f \rightarrow o-DHB} + k_{f \rightarrow CO_2})}{1 + K_{o-DHB} C_{o-DHB} + K_f C_f} \quad (2)$$

As reações de degradação de fenol foram realizadas, neste trabalho, com o pH natural da solução, em torno de 6.5. O estudo da influência do pH descrito por de Lasa, mostra que em pH =7, há a inibição da reação de formação do composto orto-substituído. Assim, pode-se reduzir a equação 2 à:

$$\frac{dC_f}{dt} = \frac{-k_{f \rightarrow CO_2} C_f}{1 + K_f C_f} \quad (3)$$

Os resultados dos experimentos preliminares de adsorção mostrados anteriormente permitem negligenciar a adsorção, reduzindo a equação (3) à uma cinética de pseudoprimeira ordem.

$$\frac{dC_f}{dt} = -k_{f \rightarrow CO_2} C_f \quad (4)$$

A linearização da equação (4) permite determinar o valor da constante de degradação. A Figura 8 mostra que, para as condições de operação definidas anteriormente, o fenol apresenta uma constante de $2 \times 10^{-5} s^{-1}$, com uma correlação de $R^2=0,9726$, podendo a reação ser considerada como uma reação de pseudoprimeira ordem.

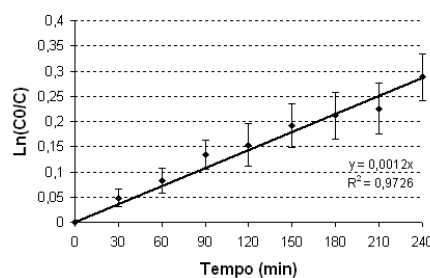


Figura 8: Determinação da constante de degradação do fenol ([Fenol]=50mgL⁻¹, V=1000mL, [TiO₂]=0,3gL⁻¹, Qar= 13mLs⁻¹)

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a degradação fotocatalítica de fenol em um reator slurry, com TiO₂ P25 em suspensão como catalisador, tendo-se concluído que:

a degradação fotocatalítica do fenol segue uma cinética de degradação de pseudoprimeira ordem



V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

em relação à concentração de fenol, com uma constante de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, quando se trabalha na temperatura de 30°C , com concentração inicial de 50 mgL^{-1} de fenol, $0,3 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador, 125W de potência de irradiação e volume reacional de 1000mL;

as influências da evaporação e da fotólise podem ser desprezadas sem acarretar erros significativos na determinação da constante;

o fenol adsorve levemente na superfície do catalisador e um tempo mínimo de 45min “no escuro” deve preceder os ensaios de degradação;

a variação do volume total ocupado pela mistura reacional não influencia a taxa da reação, nas condições deste trabalho.

5 AGRADECIMENTOS

Agradeço à Degussa pela doação do catalisador utilizado neste trabalho e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- A. Sobczynski, L. Duczmal, W. Zmudzinski, *Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : an attempt to solve the reaction mechanism*. J. Mol. Catal. A: Chem., 213 (2004), 225-230.
- APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Ed. American Public Health Association, 20th Edition, 5.41-5.44, 1998.
- Apostila de Reações e Substituições em Compostos Aromáticos*. Disponível em: <<http://www.dequi.fuenquil.br/~croa/apostilas/apos6.pdf#search=%22regras%20de%20adi%C3%A7%C3%A3o%20ao%20anel%20aromatica%20de%20fenol%22>>. Acesso em Set/06.
- D. Chen, A. K. Ray, *Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2* . Appl. Catal. B: Environ., 23 (1999), 143-157.
- E.R. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, E.S. Leal, *Contaminação de águas contaminadas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados*. Quím. Nova, v.3, (2004), 441-446.
- E. R. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, A. Emmel, E.S. Leal, *Degradação de BTXs via Processos Oxidativos Avançados*. Quím. Nova, 28 (2005), 61-64.
- H. Chun, W. Tizhong, T. Hongxiao, *Destruction of phenols aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis*. Chemosphere, 41 (2000), 1205-1209.
- H. I. De Lasa, B. Serrano, M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*. Ed. Springer Science+Business, 2005.
- H. Liu, Y. Gao, *Photocatalytic decomposition of phenol over a novel kind of loaded photocatalyst of TiO_2 / activated carbon/silicon rubber film*. React. Kinet. Catal. Lett., v.83, n°2, (2004), 213-219.
- I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. Review*. Appl. Catal. B: Environ. 42 (2003), 319-335.
- J. Grzechulska, A. W. Morawski, *Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO_2 bed for removal of phenol from water*. Appl. Catal. B: Environ., 46 (2003), 415-419.
- K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review*. Chemosphere, 48 (2002), 1047-1060.
- M. Salaices, B. Serrano, H.I. de Lasa, *Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors*. Chem. Eng. Sci., 59 (2004), 3-15.
- Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), *Resolução Nº357, Classificação dos Corpos d'água e condições e padrões de lançamento de efluentes*, 2005.
- N. H. Salah, M. Bouhelassa, S. Bekkouche, A. Boultif, *Study of photocatalytic degradation of phenol*. Desalination, 166 (2004), 347-354.
- O. Gimeno, M. Carbajo, F.J. Béltran, F.J. Rivas, *Phenol and substituted phenols AOPs remediation*. J. Hazard. Mat. B119 (2005), 99-108.
- R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim, *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. Quím. Nova, 21 (1998), 69-72.