

FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL COM TiO_2 MODIFICADO COM PRATA

Carolina Berger¹, Jonathan A. Bork²

¹Doutoranda do programa de pós-graduação em Engenharia Química- UFSC, Docente – IFTO. e-mail: carolina.berger@ifto.edu.br

²Doutorando do programa de pós-graduação em Engenharia Química- UFSC. email: j.bork@ymail.com

Resumo: Clorofenóis constituem uma importante classe de poluentes em solos e águas decorrentes da sua ampla utilização como pesticidas, herbicidas e conservantes de madeira. Em particular, 4-clorofenol, um representante desta classe, gerado como subproduto da incineração de resíduos da indústria de papel, pode causar sérios danos à saúde humana e a qualidade do ambiente. Entre os métodos tradicionais de tratamento deste grupo de compostos estão: processos físicos, químicos e biológicos, contudo a estratégia de degradação fotocatalítica tem recebido considerável atenção. Assim para este trabalho, avaliou-se TiO_2 e TiO_2 dopado com Ag^+ como fotocatalisadores para a degradação 4-clorofenol utilizando uma lâmpada policromática como fonte luminosa. O foi adicionados ao suporte TiO_2 por fotodeposição, o que não afetou a forma cristalina original deste semicondutor (100% anatase). Os estudos de fotodegradação de 4-clorofenol foram feitos com o catalisador TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, o catalisador de TiO_2 dopado apresentou a maior atividade catalítica em comparação ao catalisador comercial. Tanto as análises de caracterização quanto as reações fotocatalíticas indicaram o $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ como o melhor catalisador para a degradação do poluente estudado, que obteve a maior constante de velocidade (k' : $2,26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e degradação de 93,7% de poluente em 120 minutos.

Palavras-chave: 4-clorofenol, prata, fotocatalise, TiO_2

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas que mais afetam pessoas em todo o mundo é o acesso inadequado à água potável e saneamento. Segundo estudos, os problemas com a água irão piorar nas próximas décadas, com a escassez de água que ocorrem no mundo, mesmo em regiões atualmente consideradas ricas em água. (Malato *et al.*, 2009). Os problemas mundiais relacionados com a falta de água doce, água potável são bem conhecidos: 1,2 bilhões de pessoas carecem de acesso a água potável, 2.600 milhões têm pouco ou nenhum saneamento, milhões de pessoas morrem anualmente - 3.900 crianças por dia - de doenças transmitidas por água contaminada. (OMS, 2000)

Nos últimos 30 anos, a pesquisa na área de purificação de águas contaminadas tem crescido consideravelmente. Um rigoroso controle da poluição e legislações mais restritas de vários países têm ocasionado uma busca intensa por tecnologias de tratamento novas e eficientes. Efluentes aquosos contendo poluentes persistentes e de elevada toxicidade são gerados por uma ampla variedade de processos químicos, assim como por outras numerosas atividades domésticas e aplicações agrícolas. Em muitos casos, os tratamentos convencionais, como processos biológicos, físicos e químicos ou suas combinações, não são eficazes ou economicamente viáveis.

Os clorofenóis constituem um grupo importante de contaminantes tóxicos, dificilmente biodegradáveis e persistentes no ambiente. Tais compostos são extensamente usados em diversas aplicações industriais, tais como a desinfecção de água, manufatura de herbicidas e pesticidas, e também surgem como subprodutos da indústria de papel e celulose (Gomez *et al.*, 2010).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes contendo clorofenóis (Bayarri *et al.*, 2005), podendo converter estes

poluentes em espécies químicas inóculas sem a utilização de agentes agressivos. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem se revelado bastante efetiva para degradação de 4-clorofenol (4CF) (Wang *et al.*, 2009).

Por conseguinte, esta pesquisa visa estudar a fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com catalisadore de TiO₂ preparado por fotodeposição de prata.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica sendo adquiridos de: Buschle & Lepper (NaOH); Vetec (4-clorofenol; AgNO₃). As amostras de dióxido de titânio foram fornecidas pela Sachtleben Chemie (TiO₂ Hombikat UV100) com a forma cristalina 100% de anatase.

A análise da concentração de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pelo método de combustão com detecção por sensor de infravermelho, utilizando o equipamento TOC-V CPH – Total Organic Carbon Analyzer/TNM-1 (Shimadzu). Para as medidas de pH, foi utilizado o pHmetro (Lutron PH-206).

O reator UV utilizado na preparação dos catalisadores tem capacidade de 2,7 L, equipado com uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio (UVM_{ax}TM) com emissão de 254 nm, potência de 17 W, e taxa de fluxo de fótons de $2,64 \times 10^{-3}$ einstein x min⁻¹. O reator foi encamisado para que houvesse recirculação de água, mantendo a temperatura constante em 20°C.

A cinética das reações foi avaliada em reator descontínuo isotérmico de volume igual a 450mL, sob a irradiação de luz ultravioleta de uma lâmpada policromática de média pressão de mercúrio e de potência de 150W

O catalisador de TiO₂-Ag foi preparado baseado na metodologia proposta por Sá e outros (2009) e Zhang e outros (2003) com adaptações de Luiz (2010), a síntese de catalisadores foi através de fotodeposição utilizando controle de solubilidade do metal precursor.

2.1 Preparação do Catalisador

Em 2,5 L de água destilada, adicionou-se 20,0 g de TiO₂ e, sob agitação, purgou-se gás argônio livre de oxigênio por 1 h. Adicionou-se determinada massa de metal desejado na forma de nitrato para alcançar carga nominal em peso de metal de 1%. Para precipitar o metal, foi adicionado (em quantidade equimolar) o ânion complexante que formava com o metal um produto com $K_{ps} < 10^{-12}$ (constante do produto de solubilidade). O metal foi precipitado como hidróxido pela adição de NaOH (0,01 M) até pH 12. As constantes de solubilidade dos hidróxidos são: $K_{ps}: AgOH = 1 \times 10^{-8}$ (Vogel, 1981). Em seguida, a solução foi irradiada por 48 h. Após o período de irradiação, a solução foi deixada em repouso e posteriormente decantada, e o sobrenadante foi então retirado. O sólido foi lavado com água destilada, deixado em repouso e novamente decantado. A operação foi repetida mais uma vez. O sólido remanescente era seco a 60 °C por período suficiente (cerca de 12h).

2.2 Caracterização dos catalisadores

As caracterizações por difração de raios X (DRX) foram conduzidas a temperatura ambiente usando difratômetro de raios X Philips X'Pert equipado com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, geometria $\theta - 2\theta$ e $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram medidas por adsorção-desorção de N₂ a 77K, no equipamento Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Instruments) usando o método BET multiponto.

2.3 Fotodegradação Catalítica

A fotodegradação de 4-clorofenol por irradiação UV nas mesmas condições da degradação fotocatalítica foi acompanhada no mesmo reator descrito anteriormente, utilizando uma solução aquosa do composto orgânico na concentração inicial de 50 mg L^{-1} em $\text{pH} = 8$.

Os experimentos de degradação fotocatalítica foram feitos para avaliar a real contribuição do metal fotodepositados no $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Sob condições idênticas de reação, foi também avaliada a cinética de degradação fotocatalítica do contaminante utilizando o catalisador TiO_2 Hombikat UV 100 (Sachtleben Chemie) sem qualquer tratamento adicional.

Adicionou-se no reator 100 mL de água destilada e 0,225 g de catalisador. A solução foi irradiada por 30 min, mantida a temperatura constante de 20°C , sob agitação e borbulhamento de oxigênio. Este período de pré-irradiação é necessário para garantir que o sistema já estivesse em um estado preparado antes da introdução do composto a ser degradado (Sá *et al.*, 2009). Como a excitação fotônica do catalisador aparece como a etapa inicial de todo sistema catalítico, é necessário que os fótons sejam absorvidos primeiramente pelo catalisador e não pelos reagentes. Após o período de ativação inicial, o processo prossegue com a contínua excitação do sólido e não dos reagentes (Malato *et al.*, 2009). Em seguida, adicionou-se 350 mL de uma solução de 4-clorofenol de concentração igual a $64,3 \text{ mg.L}^{-1}$, obtendo-se assim uma concentração inicial igual a 50 mg.L^{-1} e volume de 450 mL.

Alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados e o volume total de líquido amostrado foi definido de modo a não ultrapassar 10% do volume total do reator, minimizando assim possíveis erros experimentais associados à retirada de volume de líquido e massa do soluto, tendo em vista que a massa do catalisador no meio reacional permanece constante.

As amostras retiradas eram filtradas em membrana PVDF ($0,22 \mu\text{m}$ de poro, Millipore) e analisadas em COT. Todos os experimentos foram feitos em triplicata. Não houve ajuste de pH, sendo o pH inicial igual a 8, e este foi diminuindo ao longo da reação até permanecer em torno de 6 após 2 horas de reação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de DRX dos catalisadores sintetizados neste trabalho mostraram somente anatase como forma cristalina. A ocorrência da fase cristalina rutilo não foi observada, devido à ausência do pico característico do rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$) (Su *et al.*, 2008). Assim também os picos que identificam a anatase estavam presentes no catalisador com metal fotodepositado e se assemelham muito com o espectro do TiO_2 padrão fornecido pela *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), ficha 009854. Os picos $2\theta = 25,2^\circ, 37,5^\circ, 47,9^\circ, 53,53^\circ, 54,9^\circ, 62,4^\circ, 68,3^\circ, 75,7^\circ$ e $82,3^\circ$ foram os picos com maior intensidade. Assim, o método de preparação por fotodeposição de metal não altera a estrutura cristalina do catalisador, mantendo sua forma mais ativa (anatase).

A área superficial determinada pelo ensaio de adsorção de nitrogênio a 77K e ajuste ao modelo BET do TiO_2 , segundo o fabricante, é maior do que $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que está de acordo com o valor reportado neste trabalho (Tabela 1). Observou-se que a fotodeposição do metal provoca redução da área superficial BET (Tabela 2).

Tabela 1: Área superficial específica calculada por isoterma de BET com a adsorção-desorção de N_2 .

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
TiO_2	317
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$	252

Embora uma grande extensão superficial seja um fator positivo na atividade fotocatalítica, devido a maior disponibilidade superficial para adsorção dos poluentes e posterior oxidação na superfície do sólido, foi recentemente mostrado (Ahmed *et al.*, 2010) que áreas superficiais muito elevadas, como no caso do TiO_2 , podem facilitar de recombinação entre elétrons e vacâncias, diminuindo assim sua atividade. Logo, a diminuição da área superficial pela fotodeposição do metal não seria um fator restritivo para a atividade fotocatalítica.

A escolha do melhor catalisador foi feita com base nas caracterizações dos catalisadores e também com o estudo cinético de degradação do 4-clorofenol.

O modelo cinético de degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos em soluções aquosas é frequentemente bem descrito de acordo com uma reação de pseudo-primeira ordem em relação à concentração do poluente orgânico (Song *et al.*, 2008; Gomez *et al.*, 2010).

Considerando a seguinte reação como uma reação de oxidação de um composto orgânico C por um oxidante Ox :



Onde η representa o coeficiente estequiométrico, k é o coeficiente de velocidade de reação ou constante de velocidade correspondente ao consumo de C por um oxidante Ox . Como o oxidante utilizado encontra-se em excesso, sua concentração pode ser considerada constante ao longo da reação, a equação ou lei de velocidade é:

$$\frac{dC}{dt} = -k'[C]^\alpha \quad (2)$$

Onde α é a ordem de reação e dependem do mecanismo da reação. A equação da velocidade de pseudo-primeira ordem monitorando o decaimento de C é:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k't, \text{ se } \alpha = 1 \quad (3)$$

A representação gráfica dos dados experimentais, $\ln(C/C_0)$ versus tempo t , é descrita por uma linha reta, cuja inclinação é a constante de pseudo-primeira ordem. Neste trabalho, para todos os resultados experimentais, através da regressão linear dos dados de $\ln(C/C_0)$ versus t , encontrou-se um valor de R^2 maior que 0,95. Assim os valores encontrados de k' para a fotodegradação de 4-clorofenol (Branco) e para os catalisadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ estão na Tabela 2.

Tabela 2: valores de k encontrados para os catalisadores testados.

Código	k' (10^{-2}min^{-1})
Branco	0,44
TiO_2	1,57
$\text{TiO}_2\text{-Ag}$	2,26

Para melhor avaliar o efeito dos catalisadores na degradação de 4-clorofenol fez-se um experimento branco, no qual apenas o composto a ser degradado e a lâmpada UV são utilizados, este experimento é um simples UV. Por meio deste ensaio foi possível avaliar a degradação

fotoquímica do 4-clorofenol, o qual sofreu degradação de 50% em um tempo de 120 minutos de reação (Figura 1).

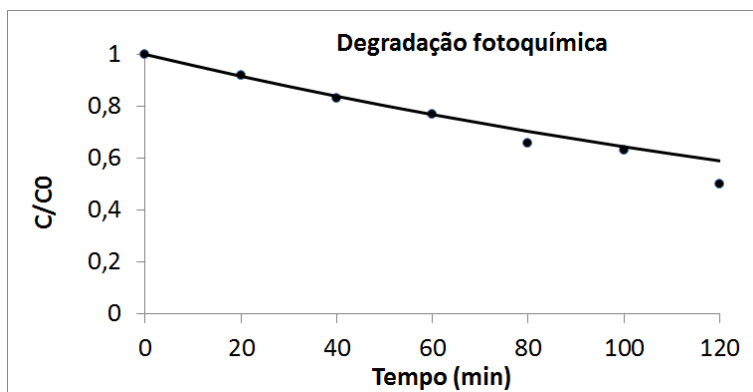


Figura 1: cinética de degradação fotoquímica de 4-clorofenol, pH: 8; concentração de 4-clorofenol inicial: 50 mg L⁻¹.

Com base nos resultados encontrados nas cinéticas de fotodegradação catalítica foi possível observar que adição de prata ao catalisador comercial de TiO₂ (Hombikat UV 100) (Figura 2) melhorou o comportamento eletroquímico do semicondutor, diminuindo a recombinação dos elétrons e vacâncias fotogeradas. Assim, aumentando a fotoatividade e a resposta dentro do espectro da luz UV utilizada.

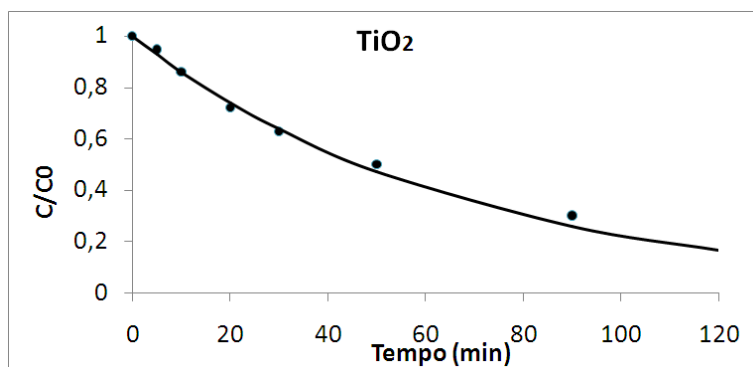


Figura 2: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com TiO₂, pH: 8; concentração de catalisador: 0,5g L⁻¹; concentração de 4-clorofenol inicial: 50 mg L⁻¹.

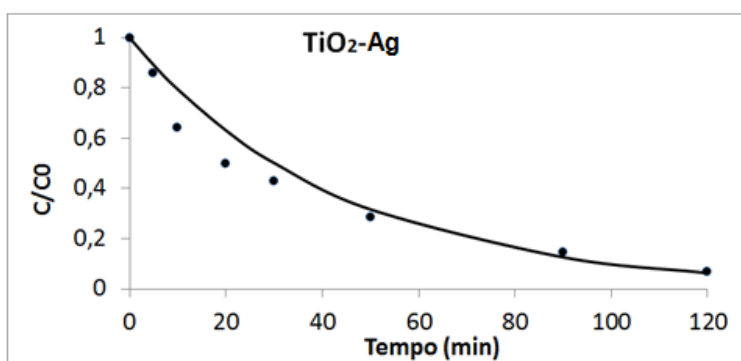


Figura 3: Cinética de fotodegradação catalítica de 4-clorofenol com $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, pH: 8; concentração de catalisador: $0,5\text{g L}^{-1}$; concentração de 4-clorofenol inicial: 50mg L^{-1} .

É possível observar que quantidades pequenas de prata já são suficientes para aumentar a fotoatividade do semicondutor, tendo em vista que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ foi o que apresentou maior k' apresentando maior atividade na remoção de 4-clorofenol: 93,7% em 120 min.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados das análises de caracterização e dos experimentos de fotodegradação de 4-clorofenol mostraram que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ apresentou melhores resultados do que o próprio TiO_2 já comercialmente difundido. Este catalisador apresenta também maior valor de k' .

O catalisador $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ por ser utilizado em fotodegradação é capaz de degradar não só o 4-clorofenol, mas também outros compostos orgânicos, tornando possível sua utilização em tratamentos de efluentes industriais, ou seja, em efluentes reais. Assim podendo deixar tais resíduos em acordo com os parâmetros do órgão regulamentador (CONAMA) para ser lançados em corpos d'água ou até mesmo para reuso dentro da própria indústria, minimizando a utilização de águas potáveis, recurso tão estimado em nosso tempo.

REFERÊNCIAS

- Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, 261 (1-2), 3-18, 2010.
- Bayarri, B.; Giménez, J.; Curcó, D.; Esplugas, S. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO_2/UV : Kinetics, actinometries and models. **Catalysis Today**, vol 101, p. 227–236. 2005
- CONAMA. “Legislação Federal sobre Classificação das Águas (potabilidade / balneabilidade) e Poluição das Águas”. Resoluções N° 274/2000.
- Gomez, M.; Murcia, M. D.; Christofi, N.; Gomez, E.; Gomez, J. L. Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**. v.158 p.120–128, 2010
- LUIZ.D.B. Combinação de tratamentos químicos para a potabilização das águas descartadas de frigoríficos. **Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina**, p.169, 2010.
- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, 147, 1–59, 2009.
- OMS, O Abastecimento de Água e Avaliação Global de Saneamento, 2000
- Sá, J.; Agüera, C. A.; Gross, S.; Anderson, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, 85, 192–200, 2009.

Song, W.; Ravindran, V.; Pirbazari, M. Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. **Chem. Eng. Sci.** v. 63. p. 3249-3270, 2008.

Su, Y.; Han, S.; Zhang, X.; Chen, X.; Lei, L. Preparation and visible-light-driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes. **Mater. Chem. Phys.** v.110.p. 239-246, 2008.

Wang, K., Guo, J., Yang, M., Junji, H., Deng, R. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1243–1248. 2009.

Zhang, F.; Jin, R.; Chen, J.; Shao, C.; Gao, W.; Li, L.; Guan, N. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. **Journal of Catalysis**, 232, 424–431, 2005.