

Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada

Veronice Slusarski Santana e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: nadia@deq.uem.br

RESUMO. A influência do tipo de irradiação, VIS ou UV, foi avaliada na degradação fotocatalítica do fenol em diferentes condições operacionais. Testes com TiO_2 como fotocatalisador foram realizados durante 5h, nos quais parâmetros como irradiação, aeração, massa de TiO_2 e concentração inicial de fenol foram variados. Os resultados de análise textural e DRX mostraram que o TiO_2 é um material mesoporoso e constituído de uma mistura das fases rutilo e anatase. Os testes de fotodegradação mostraram que a fotocatalise sensibilizada foi muito mais lenta que a fotocatalise direta, que foi muito mais fácil degradar soluções diluídas e que a presença de oxigênio não influenciou a eficiência do processo.

Palavras-chave: fotocatalise direta e sensibilizada, compostos fenólicos, TiO_2 .

ABSTRACT. Phenol degradation evaluation by direct and sensitized photocatalysis. The influence of the VIS or UV irradiation was evaluated on the phenol photocatalytic degradation in different experimental conditions. Tests with TiO_2 as photocatalyst were carried out during 5h, in which parameters as irradiation, aeration, mass of TiO_2 and initial concentration of phenol were changed. The textural analysis and XRD results showed that the TiO_2 is a mesoporous material and it is constituted of a rutile and anatase phase mixture. The photodegradation tests showed that the sensitized photocatalysis was much slower than the direct photocatalysis, that it was much easier to degrade diluted solutions and that the oxygen presence had no influence on the process efficiency.

Key words: direct and sensitized photocatalysis, phenolic compounds, TiO_2 .

Introdução

A crescente preocupação em preservar o meio ambiente, principalmente se tratando de recursos hídricos, despertou o interesse de muitos pesquisadores em desenvolver novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais mais eficientes, para que estes ao serem lançados em rios e lagos não sejam fontes de poluição (Peiró *et al.*, 2001; Espulgas *et al.*, 2002).

Dentre as muitas tecnologias, uma vem se destacando em relação às demais: a Fotocatalise Heterogênea, por ser um processo destrutivo, de baixo custo e degradar inúmeros compostos orgânicos (álcoois, corantes, hidrocarbonetos clorados, pesticidas) relativamente rápido, principalmente os fenólicos, os quais são resistentes aos tratamentos químico e biológico convencionais (Herrmann, 1999; Muggli e Falconer, 1998).

O mecanismo da fotocatalise direta segue um caminho diferente do da fotocatalise sensibilizada. O mecanismo da fotocatalise direta consiste em uma

injeção de energia superior à da “band gap” – distância entre a banda de valência e a de condução – da partícula de semicondutor, que ocasiona a promoção de um elétron da banda de valência à de banda de condução, causando separação de carga. Os elétrons da banda de condução e as lacunas da banda de valência fotogerados podem, então, migrar para a superfície e participar de reações de oxidação-redução interfaciais. A degradação oxidativa de um poluente orgânico é atribuída à reação indireta da lacuna positiva, a água adsorvida (ou um grupo hidroxila) é oxidada à radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que então reage com o poluente (Dieckmann e Gray, 1996).

No mecanismo da fotocatalise sensibilizada, o poluente se adsorve na superfície do semicondutor e é promovido a um estado excitado pela injeção de radiação visível, a qual apresenta uma energia inferior à da “band gap” do semicondutor, não sendo suficiente para excitá-lo. Esta molécula no estado excitado pode, então, injetar um elétron na banda de condução do semicondutor e torna-se oxidada a um

radical catiônico (Dieckmann e Gray, 1996).

O processo de degradação mostra diferentes comportamentos dependendo do tipo de radiação (intensidade luminosa), concentração inicial do fenol, tipo de catalisador, razão entre as fases anatase e rutilo e condições operacionais que levam a diferentes intermediários ou a concentrações e distribuições diferentes (Dieckmann e Gray, 1996; Araña *et al.*, 2001). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tipo de irradiação (VIS ou UV) na degradação fotocatalítica do fenol em diferentes condições operacionais.

Material e métodos

TiO₂ comercial da Quimbrasil foi utilizado como fotocatalisador e passou por um processo de aglomeração, trituração, peneiramento (faixa de partícula utilizada: 0,210–0,297 mm) e calcinação a 500°C por 4h. Testes preliminares mostraram que o TiO₂ não calcinado apresenta atividade inferior à do TiO₂ calcinado a 500°C sob radiação visível e levemente superior sob radiação UV, embora o teor de rutilo não tenha sofrido variação. Esta diferença de eficiência pode estar relacionada à diferença no ponto de carga nula que para o material calcinado foi menor (4,10) em relação ao não calcinado (5,59).

As propriedades texturais do fotocatalisador foram avaliadas pela análise textural realizada a partir de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K em equipamento QuantaChrome Nova. As propriedades estruturais foram determinadas por difração de raios X (DRX), utilizando o Difrátômetro de Raios X Rigaku Miniflex, tubo de Cu em modo 2θ com irradiação de CuKα, tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, velocidade de 2°/min e intensidade de 2000 cps. As propriedades texturais e morfológicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio SHIMADZU SS-550 Superscan.

A unidade reacional pode ser visualizada na Figura 1. Esta é composta por um vaso reacional com sistema de refrigeração por meio de água circulando em camisa externa (temperatura da reação = 33°C), aeração com borbulhamento de ar numa vazão regulável (130 mL min⁻¹), agitação magnética e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 250 W emitindo irradiação visível e UV-próximo (mantendo a proteção de vidro) ou emitindo irradiação UV (sem a proteção de vidro), localizada a 15 cm da superfície da solução.

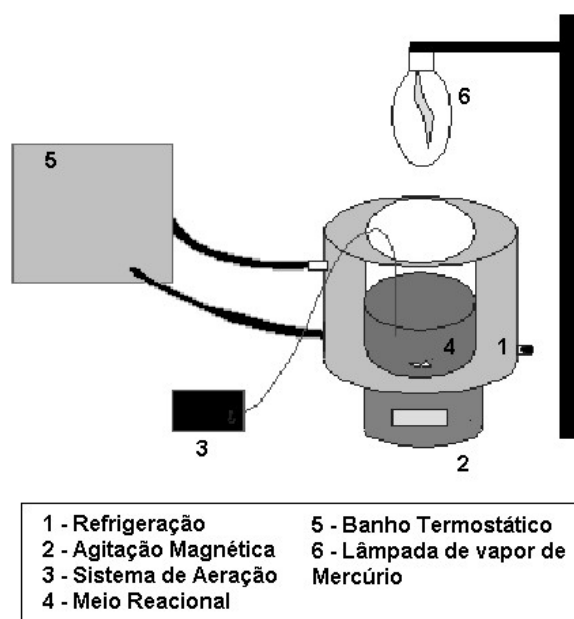


Figura 1. Esquematização da unidade reacional.

Procedimento experimental

Os testes de fotodegradação consistiam em irradiar 1 L de solução aquosa de fenol com pH em torno de 7,5 contendo TiO₂ em suspensão durante 5h, sendo que em intervalos regulares de 1h, alíquotas de 10 mL eram coletadas, filtradas com filtro Millipore (diâmetro de 0,45 μm) e analisadas em cromatógrafo TRACE CG ThermoFinnigan equipado com detector por ionização em chama (FID) e coluna capilar de sílica fundida OV: 30 m x 0,25 mm CWAX 20M x 0,50 μm. Quatro parâmetros foram avaliados nos testes com irradiação visível ou ultravioleta: presença e ausência de (1) irradiação e (2) ar; (3) massa de TiO₂ (0, 1 e 2 g) e (4) concentração inicial de fenol (10, 50 e 100 mg L⁻¹). Em todos os testes foram utilizados 1 g de catalisador, exceto aqueles nos quais a massa de catalisador foi variada. Segundo a literatura (Chun *et al.*, 2000; Araña *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2002; Salaices *et al.*, 2004), os principais intermediários da degradação fotocatalítica do fenol podem ser o catecol, hidroquinona, pirogalol e benzoquinona. Esses intermediários foram avaliados também por cromatografia gasosa.

Resultado e discussão

Caracterização do catalisador

A Tabela 1 resume os dados da caracterização textural do catalisador, evidencia, também, que o sólido é mesoporoso com diâmetro médio de 43Å (Gregg e Sing, 1982) e possui área superficial específica pequena (12 m² g⁻¹), área e volume de

mesoporos muito pequenos, $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,00766 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 1. Análise textural.

Propriedades	TiO ₂
Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	12
Área Superficial Externa ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	11
Área de Mesoporos ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	5
Área de Microporos ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	1
Volume Total de Poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,01356
Volume de Microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,00034
Volume de Mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,00766
Diâmetro Médio de Poros (Å)	43

A Figura 2 mostra a isoterma de adsorção-desorção de N₂ a 77K, que pode ser classificada como tipo IV, com histerese semelhante ao tipo H3, segundo a IUPAC. Este tipo de histerese é típico de sólidos com distribuição de poros aleatória e sistema de poros interconectados. A histerese em isotermas de adsorção física está relacionada à condensação capilar em estruturas mesoporosas, sendo que o volume adsorvido tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares (Gregg e Sing, 1982).

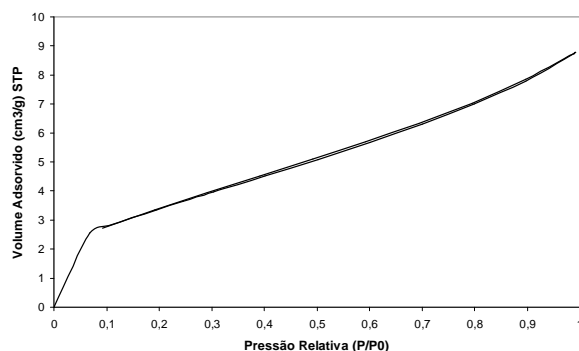


Figura 2. Isoterma de adsorção-desorção de N₂ a 77K.

O plot-t pode ser utilizado para detectar desvios da isoterma padrão. Quando o material apresenta mesoporos, o plot-t mostrará um desvio superior iniciando na pressão relativa que os poros mais finos foram preenchidos e quando o material apresenta microporos, o plot-t mostrará um deslocamento na região de baixa pressão e a isoterma será correspondentemente distorcida (Gregg e Sing, 1982).

Esses desvios podem ser visualizados na Figura 3, confirmando a existência de mesoporos e microporos no fotocatalisador. A área superficial externa foi estimada a partir da inclinação de uma linha ajustada na parte linear do plot-t e o intercepto da parte linear no eixo do volume adsorvido representa o volume de microporos (Horniakova *et al.*, 2001).

Como a escolha dos limites para o ajuste da reta é uma questão aberta, optou-se por escolher pontos que forneçam a melhor reta, a faixa utilizada foi entre 0,245 e 6,009 P/P₀ ou 4,66 e 7,40 t.

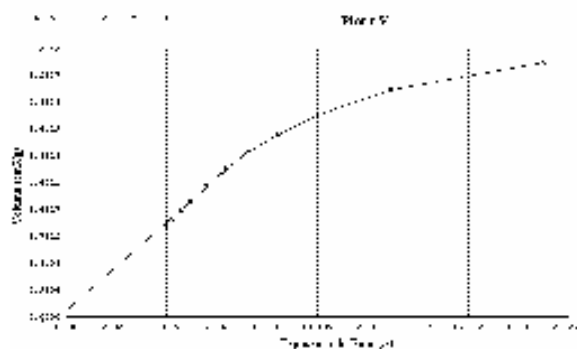


Figura 3. Plot-t para o TiO₂ empregando isoterma padrão de Boer.

Pela análise de difração de raios X e com o auxílio do banco de dados JCPDS foi possível identificar as fases cristalinas presentes na amostra de TiO₂, juntamente com seus planos cristalinos que podem ser visualizados na Figura 4.

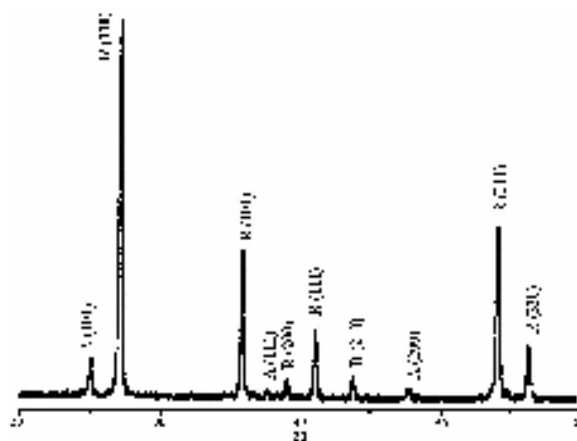


Figura 4. Difratoograma do TiO₂.

A fração de rutile foi calculada segundo a seguinte equação:

$$X_R = \frac{I_R / I_A * K}{1 + I_R / I_A * K} \quad (1)$$

sendo I_R e I_A as alturas do pico de reflexão da fase rutile (110) e da fase anatase (101), respectivamente e $K=0,79$ (Yang *et al.*, 2002).

TiO₂ é constituído de uma mistura das fases cristalinas rutile ($X_R=90\%$) e anatase ($X_A=10\%$),

cuja composição é oposta à do TiO_2 P25 (anatase: 80% e rutile: 20%) considerado altamente eficiente, no entanto como poderá ser visto posteriormente, o TiO_2 da Quimbrasil mostrou-se satisfatório nos testes de degradação do fenol, pois a relação entre as fases cristalinas e atividade não é tão simples, ou seja, nem sempre o maior teor de anatase indica uma maior atividade fotocatalítica.

As distâncias interplanares (d), os planos (hkl) e os ângulos de difração (2θ) do TiO_2 foram determinados utilizando o banco de dados JCPDS e estão apresentados na Tabela 2. Os parâmetros de cela unitária para o rutile foram de $a=4,5933$, $b=0$ e $c=2,9592$ na forma tetragonal e para a anatase foram de $a=3,7852$, $b=0$ e $c=9,5139$ na forma tetragonal.

Tabela 2. Ângulo de difração (2θ), distância interplanar (d) e plano (hkl) do TiO_2 .

(2 θ)	Rutile		Anatase		
	(d)	(hkl)	(2 θ)	(d)	(hkl)
27	3,247	1 1 0	25	3,520	1 0 1
35,7	2,487	1 0 1	36,5	2,431	1 0 3
39	2,297	2 0 0	37,5	2,378	0 0 4
41	2,188	1 1 1	38,5	2,332	1 1 2
44	2,054	2 1 0	47,7	1,892	2 0 0
54	1,687	2 1 1	53,8	1,699	1 0 5
56,5	1,623	2 2 0	55	1,665	2 1 1

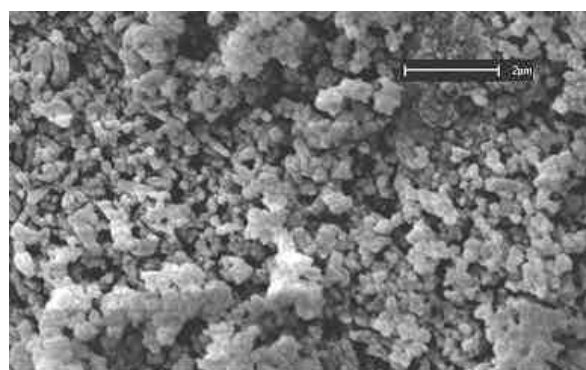


Figura 5. Micrográfico do TiO_2 (ampliação: 8.000 vezes).

As propriedades morfológicas do fotocatalisador podem ser visualizadas na Figura 5. As partículas de TiO_2 apresentaram-se uniformes, regulares com formato esférico e tamanho entre 0,11 e 0,22 μm . O fotocatalisador, embora apresentasse uma boa distribuição das partículas, apresentou rugosidade com pequenos aglomerados de tamanho entre 0,85 e 1,14 μm .

Degradação fotocatalítica

Para identificar a variação na concentração do fenol por cromatografia gasosa foi utilizado o método do padrão interno, empregando solução aquosa de *o*-cresol (20 mg L^{-1}).

A reprodutibilidade dos testes foi avaliada e

verificou-se uma variação nos resultados de degradação de apenas 5% e nos valores da constante de velocidade e do tempo de meia-vida de 8%.

A cromatografia gasosa foi utilizada com o objetivo de verificar apenas a variação da concentração de fenol e a possível presença de catecol, uma vez que nas condições utilizadas os demais intermediários não são detectados. Não foi observada a presença de catecol em nenhum teste analisado, indicando que este já se transformou em outro intermediário. Desta forma, os resultados serão apresentados em termos de degradação do fenol, isto é, redução na concentração de fenol.

Avaliando-se a influência da irradiação, pôde-se verificar que esta é essencial para que ocorra a degradação do fenol, pois a fotólise UV (irradiação UV sem catalisador) pode degradar o poluente e, ainda, ativar o catalisador, tornando-o reativo e promovendo a reação de degradação. Sem iluminação, a adsorção das moléculas de fenol na superfície do catalisador foi baixa, apenas 2%. Sob radiação visível, obteve-se 8% de degradação e com radiação UV, 78% em 5h de reação, como pode ser visualizado na Figura 6.

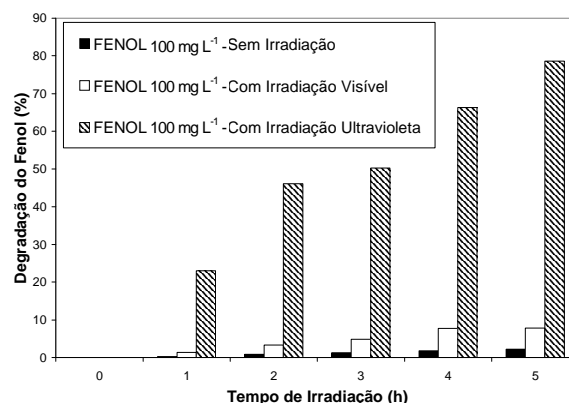


Figura 6. Degradação do fenol para os testes sem e com irradiação visível e ultravioleta empregando 1 g L^{-1} de TiO_2 , aeração (130 mL min^{-1}) e solução com $\text{pH} \approx 7,5$.

Foram realizados ajustes de ordem zero e de pseudo-primeira ordem com todos os dados experimentais e foi considerado o modelo que originou o melhor ajuste. Os sistemas sem irradiação e com irradiação visível se ajustaram à cinética de ordem zero [$C/C_0 = \exp(-k_{ap}.t)$], enquanto que os sistemas com irradiação UV se ajustaram à cinética tipo Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem [$C/C_0 = 1 - (k_{ap}/C_0).t$].

As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores da constante de velocidade aparente (k_{ap}) de ordem zero e de pseudo-primeira ordem e do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) – tempo necessário para que a

concentração inicial de fenol seja reduzida à metade – para os testes com diferentes condições experimentais sob radiação visível e ultravioleta, respectivamente. O tempo de meia-vida para sistemas com cinética de ordem zero é dada por $t_{1/2} = (C_0/2)/k_{ap}$ e para sistemas com cinética de pseudo-primeira ordem é dada por $t_{1/2} = \ln 2/k_{ap}$. Observou-se que o tempo de meia-vida para o teste sem iluminação foi muito maior (106,80h) que a do teste com irradiação visível (29,23h) e ultravioleta (3,21h), sendo a irradiação UV muito mais efetiva.

Os resultados mostraram que a presença de ar não influenciou a eficiência do processo de degradação ao longo da reação, pois a quantidade de oxigênio presente no meio reacional pode ter sido suficiente para a reação, não necessitando de adição extra, ou ainda, pode estar ocorrendo uma “limpeza” na superfície do catalisador em função da agitação promovida pela aeração. Sob radiação visível, a diferença de degradação entre o teste sem e com aeração foi mais significativa nas três primeiras horas de degradação, sendo praticamente nula com 5h de reação. Já sob radiação UV, essa diferença foi constante ao longo da reação (Figura 7).

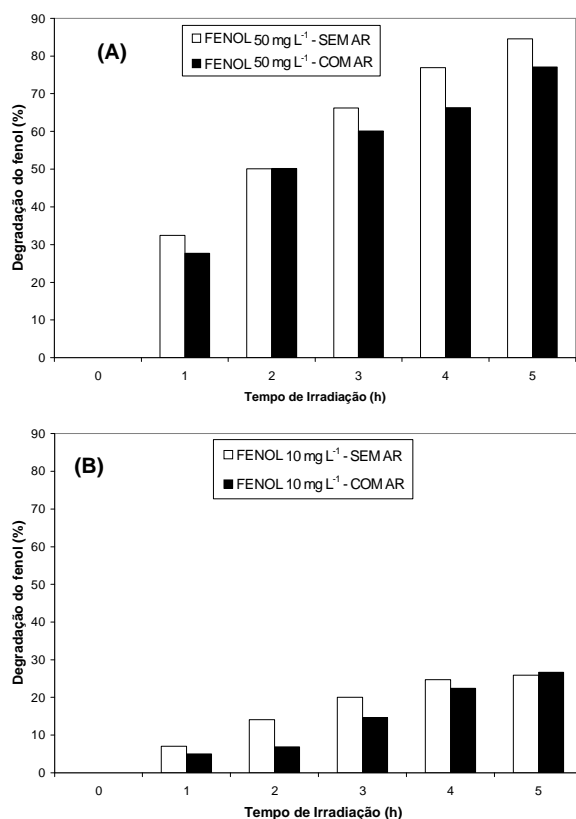


Figura 7. Degradação do fenol para os testes com e sem aeração (130 mL min⁻¹) sob radiação (A) ultravioleta e (B) visível empregando 1 g L⁻¹ de TiO₂ e solução com pH ≈ 7,5.

Em relação ao tempo de meia-vida, verificou-se que a degradação sob radiação UV diminuiu com a presença de ar, entretanto, o $t_{1/2}$ foi levemente menor, indicando que, nesse caso, a redução de 50% da concentração inicial foi atingida primeiro (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3. Dados do ajuste cinético para as reações¹ com diferentes condições experimentais sob radiação visível.

Condições	C ₀ (mg L ⁻¹) ²	Degradação (%)	k _{ap} (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (h)
Fenol 10 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Sem aeração	8	26	0,436	0,9828	9,17
Fenol 10 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	11	27	0,606	0,9873	9,07
Fenol 50 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	50	27	2,558	0,9754	9,77
Fenol 100 mg L ⁻¹ 0 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	101	2	0,553	0,9749	91,32
Fenol 100 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	107	8	1,830	0,9862	29,23
Fenol 100 mg L ⁻¹ 2 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	116	27	5,773	0,9792	10,04
Fenol 100 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Sem irradiação Com aeração	101	2	0,473	0,9961	106,76

¹Reações realizadas a 33°C; ²Real concentração inicial de fenol.

Tabela 4. Dados do ajuste cinético para as reações¹ com diferentes condições experimentais sob radiação ultravioleta.

Condições	C ₀ (mg L ⁻¹) ²	Degradação (%)	k _{ap} (h ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (h)
Fenol 10 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	10	100	2,247	0,9809	0,30
Fenol 50 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Sem aeração	52	84	0,351	0,9987	1,97
Fenol 50 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	51	77	0,399	0,9951	1,73
Fenol 100 mg L ⁻¹ 0 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	116	68	0,493	0,9922	1,40
Fenol 100 mg L ⁻¹ 1 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	107	78	0,215	0,9859	3,21
Fenol 100 mg L ⁻¹ 2 g L ⁻¹ de TiO ₂ Com aeração	105	75	0,885	0,9853	0,78

¹Reações realizadas a 33°C; ²Real concentração inicial de fenol.

Este resultado contradiz os apresentados na literatura, pois segundo Yu *et al.* (2000), o oxigênio adsorvido na superfície do TiO₂ tem uma contribuição significativa para sua atividade fotocatalítica, pois sua presença pode resultar em uma separação efetiva dos elétrons e lacunas fotoexcitados, uma vez que a formação de radical superóxido (O₂⁻) estabiliza o radical hidroxila (•OH) pela prevenção da recombinação do par e⁻/h⁺ e,

segundo Blazková *et al.* (1998), o fluxo de oxigênio pode significativamente afetar o destino das espécies fotogeradas durante a reação servindo como meio de agitação, reduzindo as limitações de transferência de massa. Tal fato ocorre possivelmente pela diferença na superfície do catalisador decorrente da diferença na composição das fases anatase e rutilo entre o TiO_2 Quimbrasil e o TiO_2 P25 (Fernandes Machado e Santana, 2005).

A fotólise com radiação VIS (Tabela 3), reação sem a presença de catalisador, não foi apropriada para degradação eficientemente o fenol, uma vez que a presença de catalisador acelera a degradação melhorando a velocidade de reação significativamente. Nesse caso, a fotólise VIS foi responsável por uma redução de 2% na concentração de fenol, indicando que está ocorrendo uma reação fotocatalítica, pois somente a presença de luz VIS não é capaz de excitar as moléculas de fenol para que a reação ocorra. A fotólise com radiação UV (Figura 4) foi mais efetiva, ocasionando uma redução de 68% na concentração de fenol. Resultados condizentes com os apresentados por Chun *et al.* (2000) que afirmaram que na presença de TiO_2 apenas a fotocatalise contribui para a degradação do fenol, porém deve-se lembrar que se a adsorção não ocorre tanto fotocatalise quanto fotólise são importantes, sendo este o caso.

O aumento da massa de catalisador melhorou a eficiência do processo fotocatalítico, principalmente quando a massa de catalisador passou de 1 para 2 g sob radiação visível. Quando se trabalhou com radiação UV, esta melhora foi observada ao longo da reação, porém na última hora de reação (5h) o teste com 1 g de catalisador se sobressaiu em relação aos demais (Figura 8). Este comportamento se deve a um aumento no número de fótons absorvidos e de sítios reacionais e conseqüentemente, um maior número de moléculas adsorvidas que reagem com os radicais hidroxila acelerando o processo de fotodegradação (Lakshmi *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 1999).

O tempo de meia-vida da reação sob radiação VIS foi consideravelmente reduzido com o aumento da massa de catalisador, porém foi observado um perfil cinético diferenciado ao longo da reação sob radiação UV. O teste com 1 g de TiO_2 apresentou um tempo de meia-vida maior que os demais, pois este apresentou uma degradação gradativa durante o período reacional, enquanto que os testes sem e com 2 g de catalisador foram mais efetivos no início da reação. Essa diferença entre a percentagem de degradação e o tempo de meia-vida se deve ao ajuste dos dados experimentais, ou seja, ao comportamento

dos dados ao longo da reação e não apenas à diferença entre a concentração inicial e final.

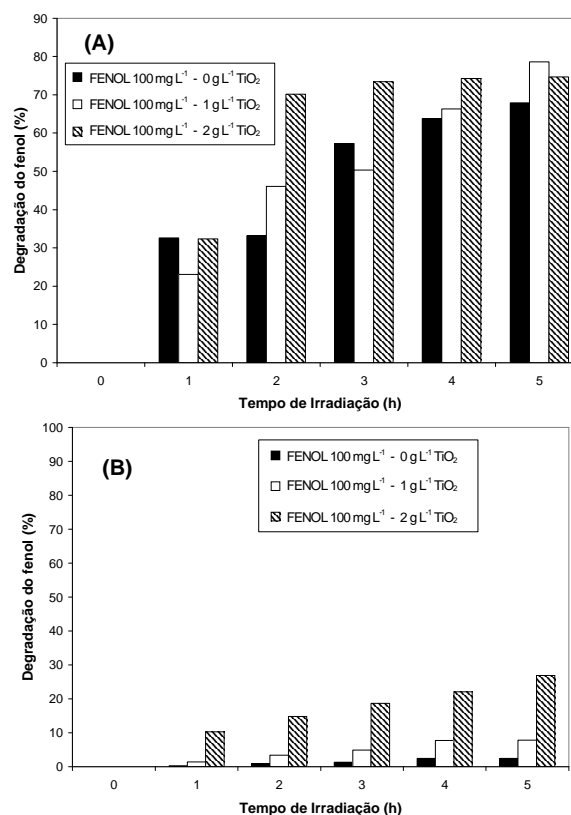


Figura 8. Degradação do fenol em função da variação da massa de catalisador para as reações sob radiação (A) ultravioleta e (B) visível empregando TiO_2 e aeração (130 mL min^{-1}).

Comparando a influência da concentração inicial de fenol sobre a eficiência do processo de degradação sob radiação VIS e UV, verificou-se dois comportamentos distintos em relação ao tipo de radiação utilizada (Figura 9). Sob radiação visível (Tabela 3), os testes com 10 e 50 mg L^{-1} de fenol apresentaram valores bem próximos, enquanto que o teste com 100 mg L^{-1} de fenol mostrou uma maior dificuldade de degradação, não ocorreu fotólise direta, ou seja, o fenol não absorveu radiação. Neste caso, a constante de velocidade aumentou quando a concentração de fenol passou de 10 para 50 mg L^{-1} e diminuiu quando passou de 50 para 100 mg L^{-1} . Sob radiação UV (Tabela 4), o processo foi muito mais efetivo quando se trabalhou com 10 mg L^{-1} de fenol, atingindo 100% de degradação em 1h de reação, indicando que a degradação de soluções mais diluídas é favorecida, uma vez que a eficiência da penetração da irradiação é maior. Neste caso, ocorreu fotólise direta, a constante de velocidade diminuiu com a concentração de fenol e os testes com 50 e 100 mg L^{-1} de fenol apresentaram

resultados semelhantes. Em relação ao ajuste cinético, essa semelhança entre as concentrações não foi tão pronunciada sob radiação UV, o $t_{1/2}$ para a reação com 50 mg L^{-1} de fenol foi muito menor que o $t_{1/2}$ para a reação com 100 mg L^{-1} , indicando que inicialmente aquela reação se processou mais rapidamente.

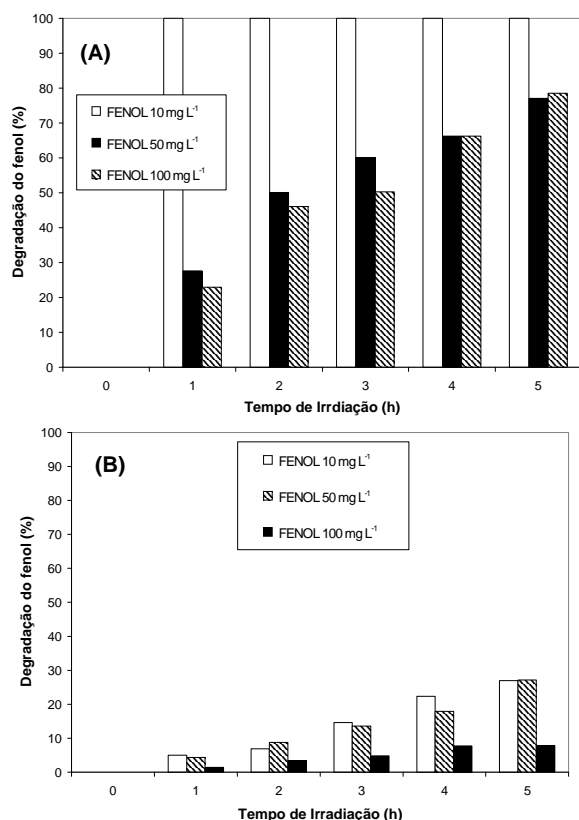


Figura 9. Influência da variação da concentração inicial de fenol no perfil de degradação sob radiação (A) ultravioleta e (B) visível empregando 1 g L^{-1} de TiO_2 e aeração (130 mL min^{-1}).

De Heredia *et al.* (2001) compararam fotólise e fotocatalise e observaram que à medida que se reduz a concentração inicial de fenol tem-se uma maior eficiência (maior degradação) quando se trabalha com fotocatalise. Este fato é atribuído ao efeito catalítico maior devido ao aumento da relação sítio ativo por molécula orgânica.

Verificou-se, também, que a relação concentração inicial de fenol/massa de catalisador é um parâmetro fundamental para uma degradação eficiente, pois para uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} é necessário o dobro da massa de catalisador para se conseguir uma redução próxima à da atingida com a concentração inicial de 10 mg L^{-1} , quando se trabalhou com irradiação visível.

A redução na velocidade da reação com o

aumento da concentração inicial pode ser explicada segundo dois conceitos: (1) como a luz pode ser capturada tanto pelo catalisador suspenso quanto pela molécula de fenol, ocorre uma redução na penetração da luz em soluções concentradas, por estas apresentarem um maior número de interferentes (Lee *et al.*, 1999) e (2) em altas concentrações de fenol, grandes quantidades de moléculas de fenol adsorvem na superfície do fotocatalisador, formando várias camadas e inibem a reação das moléculas adsorvidas com as lacunas fotoinduzidas ou radicais hidroxila, caso não haja contato direto entre as moléculas e a superfície do TiO_2 , pois são estes radicais que atacam as ligações C – H dos compostos orgânicos levando à sua mineralização (Kiriakidou *et al.*, 1999).

Comparando todos os testes realizados, pode-se observar que a fotocatalise direta foi muito mais rápida e eficiente que a fotocatalise sensibilizada, enquanto esta não apresentou redução de fenol superior a 30%, aquela apresentou elevada redução, chegando a 100% para soluções mais diluídas. Estes resultados foram semelhantes aos apresentados por Dieckmann e Gray (1996) que estudaram a degradação do 4-nitrofenol por fotocatalise direta e sensibilizada e observaram que a fotocatalise sensibilizada foi muito mais lenta que a direta, pois para a completa mineralização seis ligações C – C devem ser quebradas, enquanto que na degradação apenas uma ligação é necessária ser quebrada para o desaparecimento do fenol.

Conclusão

Os resultados de caracterização obtidos mostraram que o TiO_2 Quimbrasil calcinado a 500°C apresenta isoterma característica de material mesoporoso, é composto de 90% de rutilo e 10% de anatase e apresenta partículas uniformes, regulares com formato esférico e certa rugosidade com pequenos aglomerados.

Os testes de fotodegradação do fenol mostraram-se satisfatórios nas condições avaliadas, o TiO_2 constituído de uma mistura das estruturas cristalinas anatase e rutilo apresentou elevada atividade fotocatalítica frente à degradação do fenol sob irradiação visível, mas principalmente com irradiação ultravioleta.

Em relação à influência da irradiação, pôde-se verificar que esta é essencial para que ocorra a degradação do fenol, principalmente a irradiação ultravioleta, a qual pode degradar o poluente e ainda, ativar o catalisador, tornando-o reativo e promovendo a reação de degradação.

Os resultados indicaram que a presença de ar não influenciou a eficiência do processo de degradação ao longo da reação, pois a quantidade de oxigênio presente no meio reacional pode ter sido suficiente para a reação, não necessitando de adição extra e ainda, pode estar ocorrendo uma “limpeza” na superfície do catalisador em função da agitação promovida pela aeração que prejudica a eficiência da degradação.

Uma redução na taxa de degradação com o aumento da concentração inicial de fenol foi observada, principalmente quando a concentração passou de 50 para 100 mg L⁻¹ (radiação VIS) e de 10 para 50 mg L⁻¹ (radiação UV), evidenciando uma maior dificuldade em degradar soluções concentradas. Este comportamento pode ser explicado em termos de redução na penetração da luz em soluções concentradas, por estas apresentarem um maior número de interferentes e da grande quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador, formando várias camadas que inibem a reação entre as moléculas adsorvidas e as lacunas fotoinduzidas ou radicais hidroxila, caso não haja contato direto entre as moléculas e a superfície do catalisador.

A fotólise VIS não foi apropriada para degradar eficientemente o fenol, já a fotólise UV foi mais efetiva, ocasionando uma redução de 68% na concentração de fenol. Ocorreu uma melhora significativa na taxa de degradação com o aumento da massa de catalisador, pois há um aumento no número de fótons absorvidos e de sítios reacionais e, conseqüentemente, um maior número de moléculas adsorvidas que reagem com os radicais hidroxila acelerando o processo de fotodegradação.

Portanto, entre os parâmetros avaliados, aquele que apresentou a maior influência, quando se trabalhou com radiação visível, foi a relação concentração inicial de fenol/massa de catalisador, isto é, a relação sítio ativo/molécula de fenol, pois utilizando uma concentração inicial de fenol de 100 mg L⁻¹ foi necessário o dobro da massa de catalisador para se obter uma taxa de degradação igual à obtida quando se trabalhou com 10 e 50 mg L⁻¹. Já com irradiação UV, o parâmetro que apresentou maior influência, além da presença da luz ultravioleta, foi a concentração inicial de fenol, ficando evidente uma maior facilidade em degradar soluções diluídas.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Capes pelo suporte financeiro, ao DEQ/Ufscar pela análise de DRX e ao DQI/UEM pela análise de microscopia.

Referências

- ARAÑA, J. *et al.* High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis. Catalyst recovery and re-use. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 30, p. 1-10, 2001.
- BLAZKOVÁ, A. *et al.* Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysts immobilized on glass fibers. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Amsterdam, v. 113, p. 251-256, 1998.
- CHEN, J. *et al.* Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Amsterdam, v. 148, p. 183-189, 2002.
- CHUN, H. *et al.* Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, Amsterdam, v. 41, p. 1205-1209, 2000.
- DE HEREDIA, J.B. *et al.* Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: Comparison and modelling of reaction kinetic. *J. Hazard. Mater. B83*, Amsterdam, p. 255-264, 2001.
- DIECKMANN, M. S.; GRAY, K. A. A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries. *Water Res.*, Amsterdam, v. 30, n. 4, p. 1169-1183, 1996.
- ESPULGAS, S. *et al.* Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, Amsterdam, v. 36, p. 1034-1042, 2002.
- FERNANDES MACHADO, N.R.C.; SANTANA, V.S. Influence of the thermal treatment in the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. *Catal. Today*, v. 107-108, p. 595-601, 2005.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*, 2. ed. London: Academic Press, Inc., 1982.
- HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, Amsterdam, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HORNIKOVA, J. *et al.* A practical approach to the treatment of adsorption-desorption isotherms, acidity and catalytic behavior of zeolite catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.*, Amsterdam, v. 46, p. 287-298, 2001.
- KIRIAKIDOU, F. *et al.* The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catal. Today*, Amsterdam, v. 54, p. 119-130, 1999.
- LAKSHMI, S. *et al.* Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of Methylene Blue. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Amsterdam, v. 88, p. 163-167, 1995.
- LEE, B.N. *et al.* Photocatalytic decolorization of Methylene Blue in aqueous TiO₂ suspension. *Environ. Engin. Sci.*, v. 16, n. 3, p. 165-175, 1999.
- MUGGLI, D.S.; FALCONER, J.L. Catalyst design to change selectivity of photocatalytic oxidation. *J. Catal.*, Amsterdam, v. 175, p. 213-219, 1998.
- PEIRÓ, A.M. *et al.* TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Appl.*

Catal. B: Environ., Amsterdam, v. 30, p. 359-373, 2001.

SALAICES, M. *et al.* Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. *Chem. Engin. Sci.*, Orlando, v. 59, p. 3-15, 2004.

YANG, J. *et al.* Synthesis and microstructural control of nanocrystalline titania powders via a stearic acid method. *Mater. Sci. Engin.*, Amsterdam, A328, p. 108-112, 2002.

YU, J.C. *et al.* Influence of thermal treatment on the adsorption of oxygen and photocatalytic activity of TiO₂. *Langmuir*, Columbus, v. 16, p. 7304-7308, 2000.

Received on May 02, 2005.

Accepted on November 23, 2006.