

Decomposição fotocatalítica de fenol com eletrodo poroso de TiO₂

Haroldo G. Oliveira*(PG), Matheus P. Paschoalino(PG), Claudia Longo(PQ) *greg@iqm.unicamp.br

Grupo de Foeletoquímica e Conversão de Energia, Inst. Química, UNICAMP, CP 6154, 13084-971, Campinas-SP.

Palavras Chave: TiO₂, fenol, fotocatalise heterogênea

Introdução

O descarte de efluentes industriais contendo substâncias químicas, p. ex. fenol, em rios e lagos tem causado grande preocupação à sociedade. Tecnologias baseadas na fotocatalise heterogênea, FH, mediada por semicondutores podem ser empregadas na remediação de ambientes aquáticos.^[1] O mecanismo da ação fotocatalítica ocorre quando o semicondutor é irradiado com energia adequada e envolve um processo de separação de cargas que gera o par elétron/lacuna. As lacunas, ou os radicais •OH gerados, são capazes de oxidar poluentes orgânicos a intermediários menos tóxicos ou promover sua completa mineralização.^[2]

Resultados e Discussão

O eletrodo de filme poroso foi preparado utilizando uma suspensão de TiO₂ nanocristalino depositada sobre eletrodo de vidro, seguido de tratamento térmico a 450°C. A caracterização eletroquímica indicou comportamento típico de eletrodo semicondutor tipo-n; com o aumento da intensidade de radiação (lâmpada de Xe(Hg) em banco óptico) apresentou valores mais negativos de potencial de circuito aberto, V_{oc}, e da fotocorrente gerada.

O estudo da degradação de fenol, 50 ppm em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 M, foi desenvolvido com o fotoeletrodo de TiO₂ e contra-eletrodo de Pt utilizando uma câmara de irradiação constituída de uma lâmpada de vapor metálico. Na configuração para FH, o sistema apresentou V_{oc} = 0,67 V e corrente de curto-circuito I_{sc} = 0,1 mA. A conexão de uma célula solar de silício (I_{sc} = 2,2 mA, V_{oc} = 2,6 V), tornou o sistema FH eletroquimicamente assistido, FHE, com I_{sc} = 0,4 mA e V_{oc} = 3,0 V. Para controle, investigou-se também um sistema na ausência do fotocatalisador, fotólise. A Fig. 1a apresenta a variação da concentração relativa de carbono orgânico total, COT, no decorrer do tempo. Os sistemas com fotoeletrodo de TiO₂ apresentaram decaimento de COT de pseudo-primeira ordem, com constante de velocidade de degradação de fenol, k_{obs}, de 0,21 h⁻¹ para FH e 0,47 h⁻¹ para FHE. O sistema FHE apresentou, portanto, maior eficiência na degradação de fenol que o FH.

Análises de espectroscopia de absorção UV-Vis (Fig. 1b) realizadas após 4 horas de tratamento indicaram que a solução submetida à fotólise apresenta espectro idêntico ao da solução recém-

preparada, com um pico de absorção em 270 nm, característico para fenol.^[3] A análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE, identificou apenas fenol na sua composição. Na amostra tratada por FH, identificou-se uma diminuição na concentração de fenol e a presença de benzoquinona (BQ) e hidroquinona (HQ), os principais intermediários de degradação.^[2] O espectro de absorção indicou uma redução no pico a 270 nm e o aparecimento de uma banda de absorção entre 320 e 380 nm, que pode ser atribuída à sobreposição dos picos da HQ e possíveis intermediários da reação de degradação (não identificados por CLAE). O tratamento por FHE resulta em uma solução que apresenta muito menor absorção; observa-se apenas um pico de baixa intensidade em 270 nm. Análises de CLAE identificaram uma pequena quantidade de fenol remanescente e a presença de HQ e BQ.

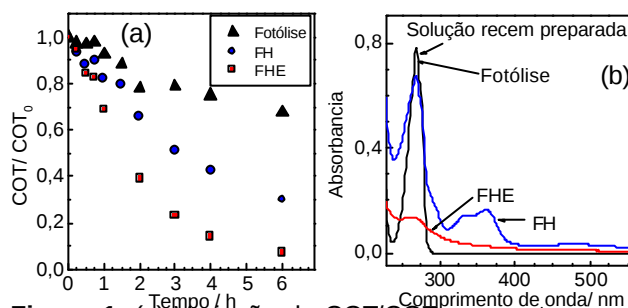


Figura 1. (a) Variação de COT/COT₀ com o tempo e (b) espectroscopia de absorção UV-Vis para soluções de fenol tratadas por fotólise, FH e FHE.

Conclusões

A conexão de uma célula solar ao fotoeletrodo de TiO₂ aumentou a velocidade da reação de mineralização de fenol. Ao aplicar um potencial externo ao fotoeletrodo, o processo de fotocatalise heterogênea torna-se eletroquimicamente assistido, o que favorece a separação de cargas no semicondutor e aumenta a eficiência no processo de degradação do poluente.

Agradecimentos

Aos Laboratórios LQA, LPCR e LNES do IQ-UNICAMP, ao CNPq e à FAPESP.

¹ Quan, X.; Chen, S.; Su, J.; Chen, J.; Chen, G.; J. C. J. Sep. Purif. Technol. **2004**, 34, 73.

² Li, X.; Cui, Y.; Feng, Y.; Xie, Z.; Gu, Ji. Water Res. **2005**, 39, 1972.

³ O'Shea, K. E.; Cardona, C. *J Photochem. Photobiol., A* **1995**, 91, 67.