



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS E HUMANAS
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL STEFANO COSTA MALLAK

EFEITO DA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 e $\text{TiN}_x\text{O}_{(2-x)}$ NA
DEGRADAÇÃO DO FENOL

MOSSORÓ

2017

RAFAEL STEFANO COSTA MALLAK

EFEITO DA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 e $\text{TiN}_x\text{O}_{(2-x)}$ NA
DEGRADAÇÃO DO FENOL

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, Prof^a. Dra.

Co-orientadora: Ruthilene Catarina Lima da Silva, Prof^a. Dra.

MOSSORÓ

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

M252e Mallak, Rafael Stefano Costa.

EFEITO DA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 e $\text{TiN}_x\text{O}(2-x)$ NA DEGRADAÇÃO DO FENOL / Rafael

Stefano Costa Mallak. - 2017.

34 f. : il.

Orientador: Geraldine Angélica Silva da Nóbrega.
Coorientador: Ruthilene Catarina Lima da Silva.
Monografia (graduação) - Universidade Federal

Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2017.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

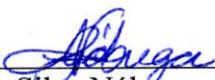
RAFAEL STEFANO COSTA MALLAK

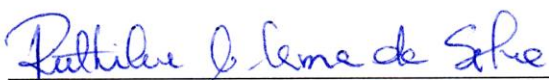
**EFEITO DA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA DO TiO_2 e $\text{TiN}_x\text{O}_{(2-x)}$ NA
DEGRADAÇÃO DO FENOL**

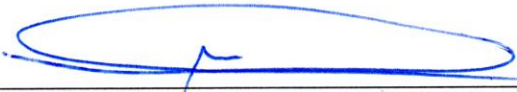
Monografia de conclusão de curso
apresentada a Universidade Federal
Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Defendida em: 22/05/2017

BANCA EXAMINADORA


Geraldine Angélica da Silva Nóbrega, Prof.^a. Dr.^a (UFERSA)
Presidente


Ruthilene Catarina Lima da Silva, Prof.^a. Dr.^a (IFRN)
Membro Examinador


Clodomiro Alves Junior, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Simon Mallak (In Memoriam).

*Enilda Maria Novaes da Costa
Evanilda Maria da Costa
João Augusto da Costa
Miguel Mallak
Maria Luisa Mallak.*

É uma disciplina que promove, com visão integrada, o gerenciamento e o compartilhamento de todo o ativo de informação possuído pela empresa. Esta informação pode estar em um banco de dados, documentos, procedimentos, bem como em pessoas, através de suas experiências e habilidades.

Gartner Group

RESUMO

O fenol é um componente tóxico que se encontra em concentrações significativas na Água Produzida do petróleo, tornando-a um poluente relevante dessa indústria. Uma solução viável para minimizar esse problema de contaminação por fenol e reduzir os impactos ambientais causados pelo descarte da Água Produzida são os processos oxidativos avançados (POA) que são baseados na geração de radicais de hidroxila como oxidantes. A fotocatalise heterogênea pertence a uma classe dos processos oxidativos avançados e é uma tecnologia utilizada no tratamento de efluentes e na descontaminação ambiental. O presente trabalho buscou investigar uma alternativa para a redução da concentração de fenol em uma solução aquosa de fenol através de um tratamento por processos oxidativos avançados utilizando a fotocatalise heterogênea e catalizador. A fotocatalise foi realizada em um reator batelada contendo uma lâmpada de radiação UV com potência de 30 W com o comprimento de onda de 254 nm ou no sol. Os resultados apontam que o TiO_2 que sofreu tratamento por plasma obteve maior eficiência aparente de degradação fotocatalítica do fenol no sol e um comportamento de degradação exponencial que indica uma melhor eficiência com relação ao TiO_2 no reator UV. Identificou-se uma média de aproximadamente 50% de degradação. Também se identificou uma degradação média de 27 % com o TiO_2 tratado, quando testado em exposição no sol, que mostra um bom desempenho pois a degradação desse TiO_2 tratado superou o TiO_2 sem nenhum tratamento.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea; TiO_2 ; Processos Oxidativos Avançados; Fenol; Tratamento de Água.

ABSTRACT

Phenol is a toxic component found in significant concentrations in Produced Water from petroleum, making it a relevant pollutant in this industry. A viable solution to minimize this problem of contamination by phenol and to reduce the environmental impacts caused by the disposal of Produced Water is the advanced oxidative processes (POA) that are based on the generation of hydroxyl radicals as oxidants. Heterogeneous photocatalysis belongs to a class of advanced oxidative processes and is a technology used to treat effluents and environmental decontamination. The present work sought to investigate an alternative for the reduction of the phenol concentration in an aqueous solution of phenol through a treatment by advanced oxidative processes using heterogeneous photocatalysis and catalyst. The photocatalysis was performed in a batch reactor containing a UV radiation lamp with a power of 30 W with a wavelength of 254 nm or in the sun. The results indicate that the TiO₂ that underwent plasma treatment obtained greater apparent photocatalytic degradation efficiency of the phenol in solution and an exponential degradation behavior indicating a better efficiency with respect to TiO₂ in the UV reactor. An average of approximately 50% degradation was identified. An average degradation of 27% with the treated TiO₂ was also identified when tested on exposure in the sun, which shows a good performance since the degradation of this treated TiO₂ exceeded the TiO₂ without any treatment.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; TiO₂; Advanced Oxidative Processes; Phenol; Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Adsorção de fenol na superfície do TiO_2	16
Figura 2	–	Mecanismo de degradação do fenol	17
Figura 3	–	Degradação dos compostos orgânicos: a) fenol e b) cis,cis-muconaldeído ...	17
Figura 4	–	Reator fotocatalítico em batelada, com fonte de radiação UV.....	21
Figura 5	–	MEV	25

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	–	Avaliação da quantidade de catalisador	19
Gráfico 2	–	Curva de calibração da solução de fenol no espectrofotômetro	22
Gráfico 3	–	Espectro de DRX das amostras de TiO_2 sem tratamento e tratadas em plasma com atmosferas de 100% nitrogênio e 80% nitrogênio	24
Gráfico 4	–	Absorbância dos pós para a análise do <i>band gap</i>	25
Gráfico 5	–	Análise do <i>band gap</i>	26
Gráfico 6	–	Curvas de degradação do fenol no reator do TiO_2 variando a concentração por 5 horas	27
Gráfico 7	–	Curvas de degradação do fenol sob fonte de luz UV (254 nm, 30 W) em reator fotocatalítico por 5 horas	28
Gráfico 8	–	Leitura da absorbância do TiO_2 sem tratamento, 80% N e 100%	29
Gráfico 9	–	Curvas de degradação do fenol no sol com diferentes tipos de tratamento do TiO_2 por 5 horas	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Tempo de meia vida	18
Tabela 2	–	Resultados cinéticos de degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 e diferentes pH's	19

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	14
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE CATALISADORES	15
3.2	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A REAÇÃO CATALÍTICA	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	20
4.2	MÉTODOS	20
4.2.1	Nitretação dos pós	20
4.2.2	Preparo da solução	20
4.2.3	Reator UV	21
4.2.4	Ensaio no reator com 500 ml por 5 horas	21
4.2.5	Ensaio no sol com 500 ml por 5 horas	22
4.3	CURVA DE CALIBRAÇÃO	22
4.4	EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO FENOL	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	24
5.2	ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO FENOL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	26
5.3	ENSAIOS NO REATOR COM 500 ML POR 5 HORAS	27
5.4	ENSAIOS NO SOL COM DIFERENTES TRATAMENTOS DE TiO_2 COM 500 ML POR 5 HORAS	28
6	CONCLUSÃO	31
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	32
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

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.

O presente trabalho buscou avaliar a eficiência de degradação fotocatalítica de fenol em solução aquosa utilizando nanopartículas de TiO_2 e TiO_2 tratado com plasma como catalisadores, luz UV e luz natural do sol como fonte de radiação.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem por objetivo avaliar a degradação do contaminante Fenol utilizando TiO_2 e $\text{TiN}_x\text{O}_{(2-x)}$.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho dos catalisadores quando expostos a luz UV;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores quando expostos a luz natural do sol;
- Verificar se o TiO_2 que sofreu tratamento de nitretação a plasma apresentou aumento de eficiência fotocatalítica;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE CATALISADORES

Catalisadores são substâncias que participam de reações químicas que alteram a velocidade de uma reação. Fogler (2012) mostra como ocorre à reação com os catalisadores. Dispõe de 7 passos para que ocorra a reação que são:

- 1- Transferência de massa por difusão dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador.
- 2- Difusão do reagente a partir da entrada do poro, através dos poros do catalisador, para a vizinhança da superfície catalítica interna.
- 3- Adsorção do reagente na superfície catalítica.
- 4- Reação na superfície do catalisador.
- 5- Dessorção dos produtos da superfície.
- 6- Difusão dos produtos do interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa.
- 7- Transferência de massa dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida.

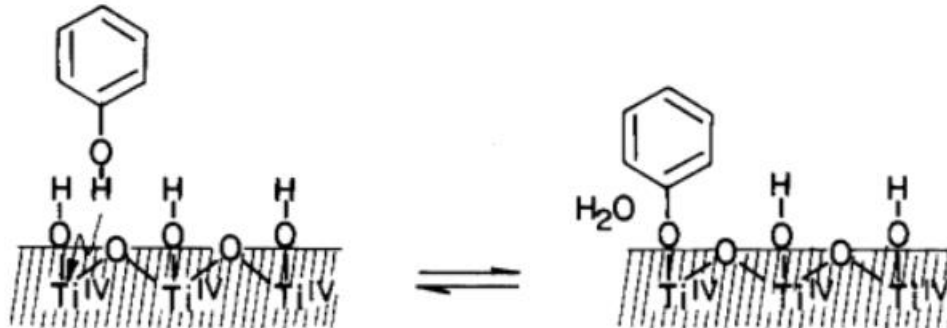
3.2. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE A REAÇÃO CATALÍTICA

Mota (2005) revela que processos oxidativos avançados são tratamentos que a partir da geração do radical livre $\text{OH}\cdot$ 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 um catalisador como o 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). Depois da criação dos sítios é gerado na solução os radicais $\text{OH}\cdot$ que como tem um alto poder oxidante destrói contaminante, como compostos orgânicos, podendo oxidar esses compostos até o CO_2 .

A figura 1 mostra como acontece a reação na partícula do catalisador.

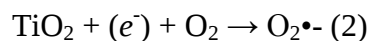
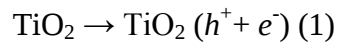
Figura 1 – Adsorção de fenol na superfície do TiO₂.



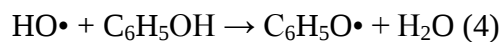
Fonte: Ziolli e Jardim (1998).

Ziolli e Jardim (1997) mostram através da figura 1 que o fenol adere a superfície do catalisador que se for o TiO₂ irá necessitar de 3,2 eV de energia para que ocorra a reação. Essa energia é oriunda de uma fonte de radiação UV que ao incidir sobre o sistema gera tanto os radicais livres OH• quanto bandas oxidativas que irão oxidar o contaminante.

As reações para a criação de radicais de OH• e a vacância são apresentadas nas equações 1 e 3 (Mota, 2005).



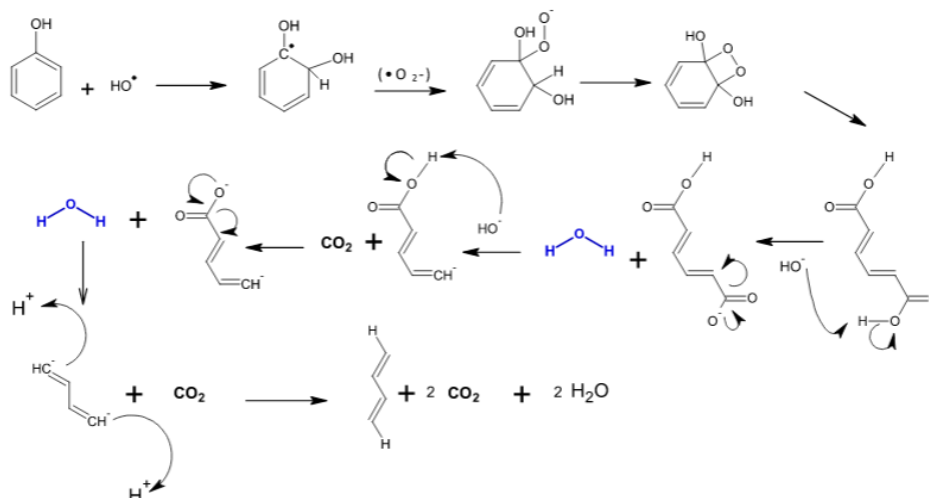
As reações 4 e 5 mostram como o radical degrada o fenol (Linget *al.*, 2015)



O fenol pode ser degradado até o CO₂, mas também pode gerar contaminante mais ou menos perigoso que o próprio fenol.

A figura 2 de Abdullah (2016) mostra o processo de degradação do fenol com o TiO₂ que foi tratado com nitrogênio e carbono até chegar ao CO₂.

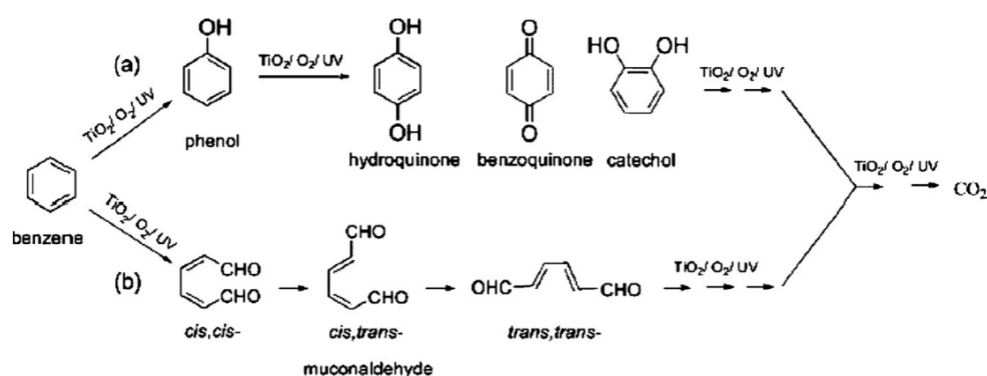
Figura 2 – Mecanismo de degradação do fenol.



Fonte: Abdullah (2016).

No caso da figura 2 não há a formação de contaminantes intermediários no tratamento do fenol porque a sua degradação foi feita de forma que se degradou até o CO_2 , porém se sua degradação não fosse até o CO_2 poderia se ter a formação de intermediários. Augugliaro (2012) estudou a degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea usando TiO_2 e na degradação do fenol ele ressaltou a formação desses intermediários se o fenol não for degradado até o CO_2 como mostra a figura 3.

Figura 3 – Degradação dos compostos orgânicos: a) fenol e b) cis,cis-muconaldeído.



Fonte: Augugliaro (2012).

A hidroquinona, a benzoquinona e o catecol são intermediários mostrados na figura 4 que são mais perigosos que o próprio fenol e por isso a preocupação de uma degradação bem realizada.

A lei de velocidade desse tipo de reação foi estudada por Linget *al.* (2015) para a degradação do fenol e é feita pelo método de Langmuir-Hinshelwood como mostra as reações abaixo:

$$r = - dC/dt = (K_r K_{ad} C / (1 + K_{ad} C)) \quad (6)$$

Onde: K_r é a constante intrínseca e K_{ad} é a constante de equilíbrio de adsorção.

Essa lei de velocidade pode ser simplificada por:

$$\ln (C/Co) = - K_{app} t \quad (7)$$

Onde: K_{app} é a constante aparente de degradação.

Foi observada também uma equação pela lei de velocidade para atingir 50% de degradação, mostrado na equação 8.

$$t_{1/2} = (\ln 2) / K_{app} \quad (8)$$

Ling *et al.* (2015) revela também o valor dessa constante dependendo do meio, como mostra a tabela 1:

Tabela 1 – Tempo de meia vida.

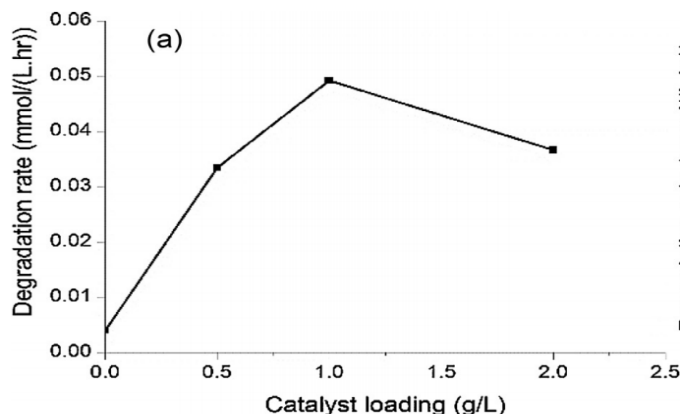
Condição	$K_{app} (h^{-1})$	R^2	$r_0 (mM/h)$	Meia vida (h)
Fotólise direta	0,0015	0,9624	0,0009	462
UV/H ₂ O ₂	0,0101	0,9358	0,0059	69
UV/TiO ₂	0,0583	0,9963	0,0341	12
UV/TiO ₂ /H ₂ O	0,1169	0,9965	0,0679	6

Fonte: Linget *al.* (2015).

Como mostra a tabela em 12 horas é possível degradar 50% de fenol em um reator UV de mistura perfeita. Eles também realizaram um estudo buscando encontrar a quantidade ideal de TiO₂ que deve ser utilizada como catalisador para obter melhor degradação do fenol como mostrado no gráfico 1. Observa-se que utilizando 1 g/L de catalisador eles obtiveram maior taxa de degradação do fenol. Segundo esses autores, o aumento na quantidade de catalisador, até 1 g/L, resulta em aumento no número de locais ativos para formação de mais radicais

aumentando assim a eficiência de degradação. Entretanto, excesso de catalisador (acima de 1 g/L) promove inibição na penetração do fluxo de fótons e tendência a aglomeração de catalisador, o que reduz a taxa de degradação.

Gráfico 1 – Avaliação da quantidade de catalisador.



Fonte: Linget *al.* (2015).

Segundo Kashifet *al.* (2009) o pH da solução é um fator chave para a reação de fotocatalise. Eles realizaram um estudo que mostrou o quanto o pH influencia na reação através da taxa de degradação e isso é descrito pela tabela 2. Como pode se observar na tabela 2 a taxa de degradação mais eficiente foi obtida com pH 5.

Tabela 2 – Resultados cinéticos de degradação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 e diferentes pH's.

pH	$K_{app} (\text{min}^{-1})$	Taxa de degradação ($\text{mol}/(\text{L}.\text{min}) \times 10^{-6}$)	$D_E (\%)$
3	0,0017	0,605	63,57
4	0,0016	0,570	61,75
5	0,0019	0,676	68,41
6	0,0014	0,498	55,49
7	0,0012	0,427	49,26
8	0,0008	0,285	35,82
9	0,0006	0,214	32,78

Fonte: Kashifet *al.* (2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- TiO_2 Degussa P-25 com 20 nm de diâmetro;
- TiO_2 que sofreu um tratamento de nitretação à plasma;
- Fenol;
- Reator UV;
- Espectrofotômetro Evolution 600 UV/Vis;
- Membrana de 0,22 μm de PVDF (Millipore);
- Balança de precisão;
- Balão volumétrico;
- Pipeta;
- Agitador magnético;
- MEV Vega3 Tescan;
- DRX XRD-6000 - Shimadzu Scientific Instruments;

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Nitretação dos pós

A nitretação do TiO_2 foi realizada utilizando o plasma na atmosfera de 100% de nitrogênio ou 80% de nitrogênio e 20% de hidrogênio. O tratamento durou 1 hora para cada pó tratado e há uma temperatura de 450 °C. Durante o tratamento ocorreu o processo chamado *sputtering* que consiste em na transferência de momento de espécie presentes no plasma para átomos da superfície do material assim como explica Rangel *et al.* (2004).

4.2.2. Preparo da solução

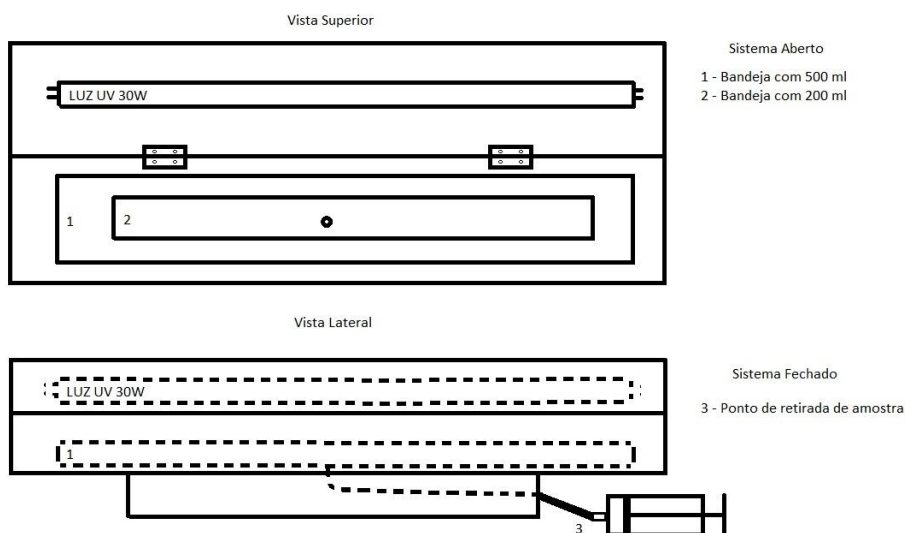
A solução foi preparada a partir da pesagem do fenol em uma balança de precisão e adição de água destilada, utilizando balões volumétricos e pipetas, de modo com que a solução tivesse a concentração de 100 mg/L de fenol. Depois de padronizada a solução foi homogeneizada através de um agitador magnético por 1 hora. A solução foi acrescida de 1 g/L TiO_2 Degussa P-25 com 20 nm de tamanho ou TiO_2 nitretado com plasma por 1 hora a 450 °C, foi utilizada essa concentração baseado nos estudos de Linget *al.* em 2015 que constatarem essa como a concentração ideal para fotocatalise utilizando TiO_2 como catalisador, segundo estes autores uma concentração acima deste valor pode resultar em

aglomeração do catalisador 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.

4.2.3. Reator UV

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/cm² de UV-A, G13 base e 25 PCS/CTN a potência que atinge a solução é de 237,51 kW. 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. A bandeja utilizada tem 90 cm de comprimento, 4 cm de largura, 1,5 cm de altura e com capacidade de 500 ml de solução. Em baixo da bandeja foi acoplada uma mangueira para a coleta de amostras. A Figura 4 mostra o desenho esquemático do reator.

Figura 4 – Reator fotocatalítico em batelada, com fonte de radiação UV.



Fonte: Autoria própria (2015).

4.2.4. Ensaios no reator com 500 ml por 5 horas

Para a realização dos ensaios foi colocado no reator fotocatalítico 500 ml de solução aquosa de fenol com TiO₂ ou TiO₂ tratado. Durante as 5 horas de ensaio foram retiradas do reator amostras de 5 ml a cada 1 hora para verificar a concentração de fenol através da sua

absorbância no espectrofotômetro. As amostras contendo catalisador foram filtradas com uma membrana de 0,22 µm de PVDF (Millipore) para não ter interferência do TiO₂ na leitura da absorbância no espectrofotômetro.

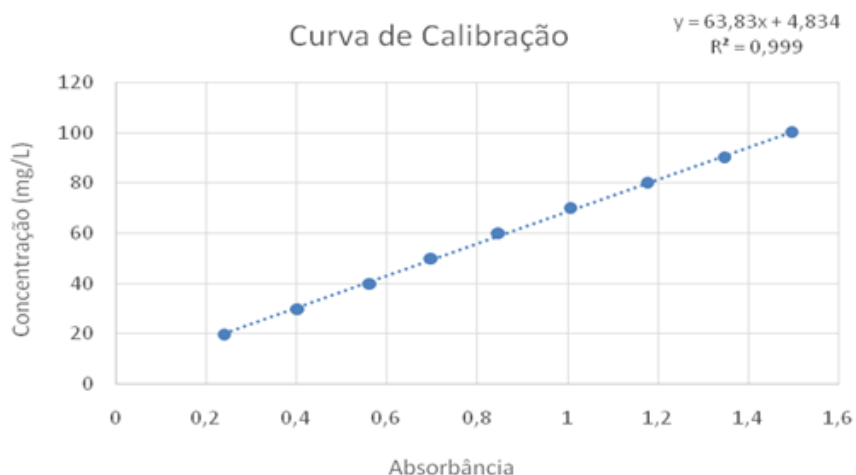
4.2.5. Ensaios no sol com 500 ml por 5 horas

Para a realização dos ensaios foi colocado no sol 500 ml de solução com TiO₂, TiO₂ tratado com 100% e 80%. Durante as 5 horas de ensaio foram retiradas do reator amostras de 5 ml a cada 1 hora para verificar a concentração de fenol através da sua absorbância no espectrofotômetro. As amostras contendo calisador foram filtradas com uma membrana de 0,22 µm de PVDF (Millipore) para não ter interferência do TiO₂ na leitura da absorbância no espectrofotômetro.

4.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO

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 100mg/L, 90mg/L, 80mg/L, 70mg/L, 60mg/L, 50mg/L, 40mg/L, 30mg/L e 20mg/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 no gráfico 2 é possível calcular a concentração de fenol em uma solução, utilizando a leitura de absorbância no espectrofotômetro.

Gráfico 2 – Curva de calibração da solução de fenol no espectrofotômetro.



Fonte: Autoria própria (2015).

4.4. 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 9.

$$y = 63,832x + 4,8346 \quad (9)$$

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 10.

$$Ef = 100 - ((C*100)/C_o) \quad (10)$$

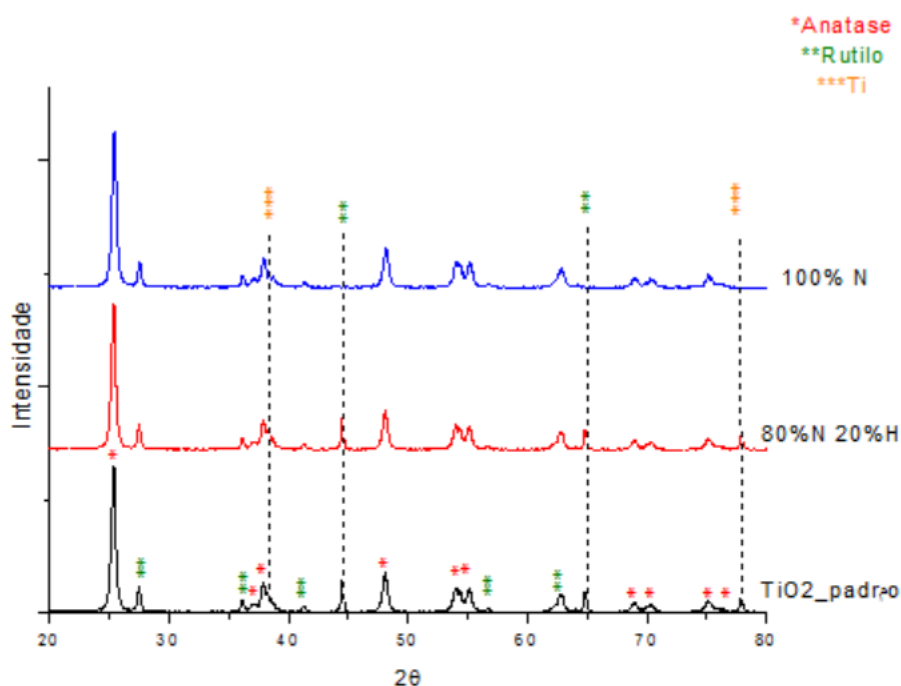
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

O pó utilizado foi caracterizado pelo MEV, análise óptica para caracteriza o *band gap* e o DRX.

O DRX apresentado no gráfico 2 mostra as análises do TiO₂ sem tratamento, TiO₂ 20% N, TiO₂ 80% N e TiO₂ 100% N.

Gráfico 3 – Espectro de DRX das amostras de TiO₂ sem tratamento e tratadas em plasma com atmosferas de 100% nitrogênio e 80% nitrogênio.

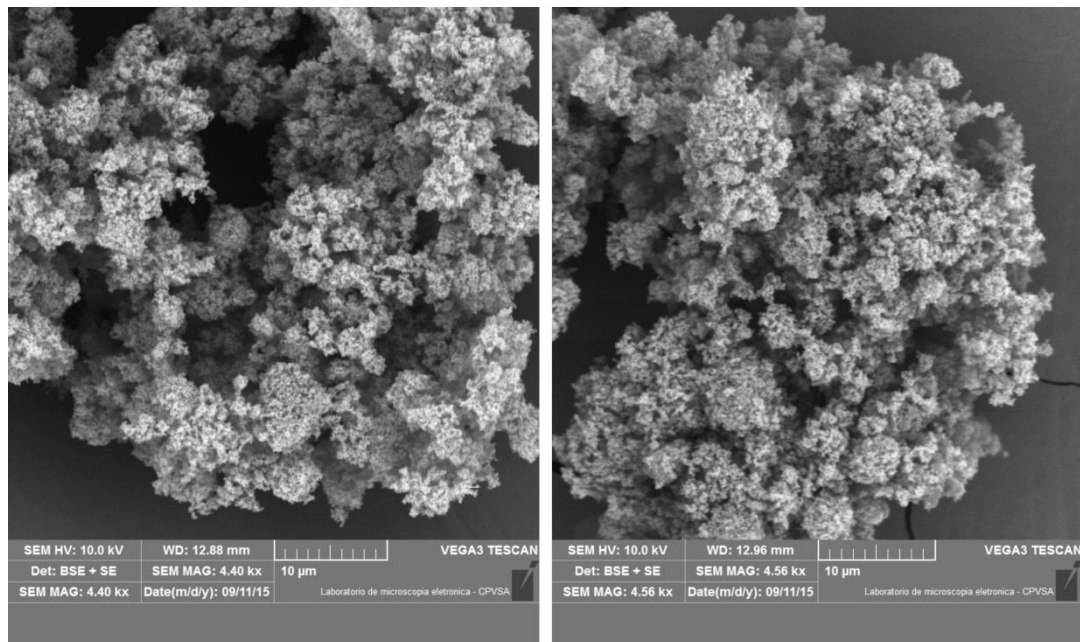


Fonte: Autoria própria (2017).

Observa-se no DRX no gráfico 3 a redução da fase de rutilo em 45 e 80 em 2θ que indica uma diferença entre os pós sem tratamento e com tratamento, mas somente com o DRX não é possível mostrar se o *band gap* dos pós tiveram uma redução, essa redução é muito importante para o estudo de fotocatalise porque a redução do *band gap* indica que a reação necessita de menos energia para que ocorra.

O MEV apresentado na figura 5 mostra análises do TiO₂ sem tratamento e do TiO₂ com 100% N.

Figura 5 – MEV.



TiO₂

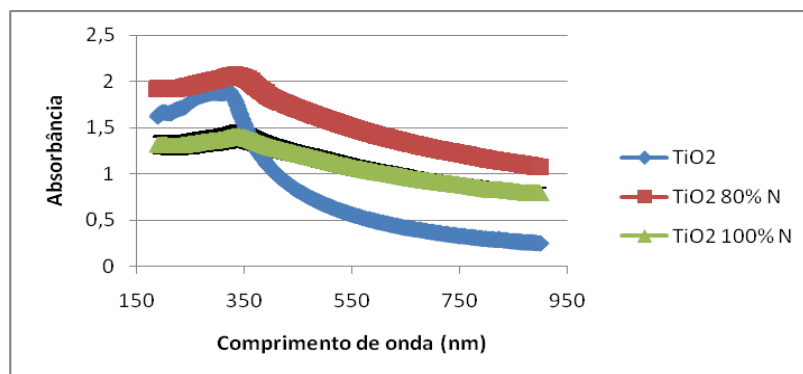
TiO₂ 100% N

Fonte: Autoria própria (2017).

O MEV da figura 5 não apresentou um resultado conclusivo, mas observa-se a diferença visual nas imagens em que a amostra de 100% N tem mais pontos pretos que o TiO₂ sem tratamento.

Para analisar se houve redução no *band gap* foi feito um estudo de absorbância no espectrofotômetro dos pós TiO₂ sem tratamento, TiO₂ 100% N e TiO₂ 80 % N conforme feito por Reddyet *al.* (2002). O gráfico 4 mostra os resultados de absorbâncias dos pós para a realização dessas análise.

Gráfico 4 – Absorbância dos pós para a análise do *band gap*.

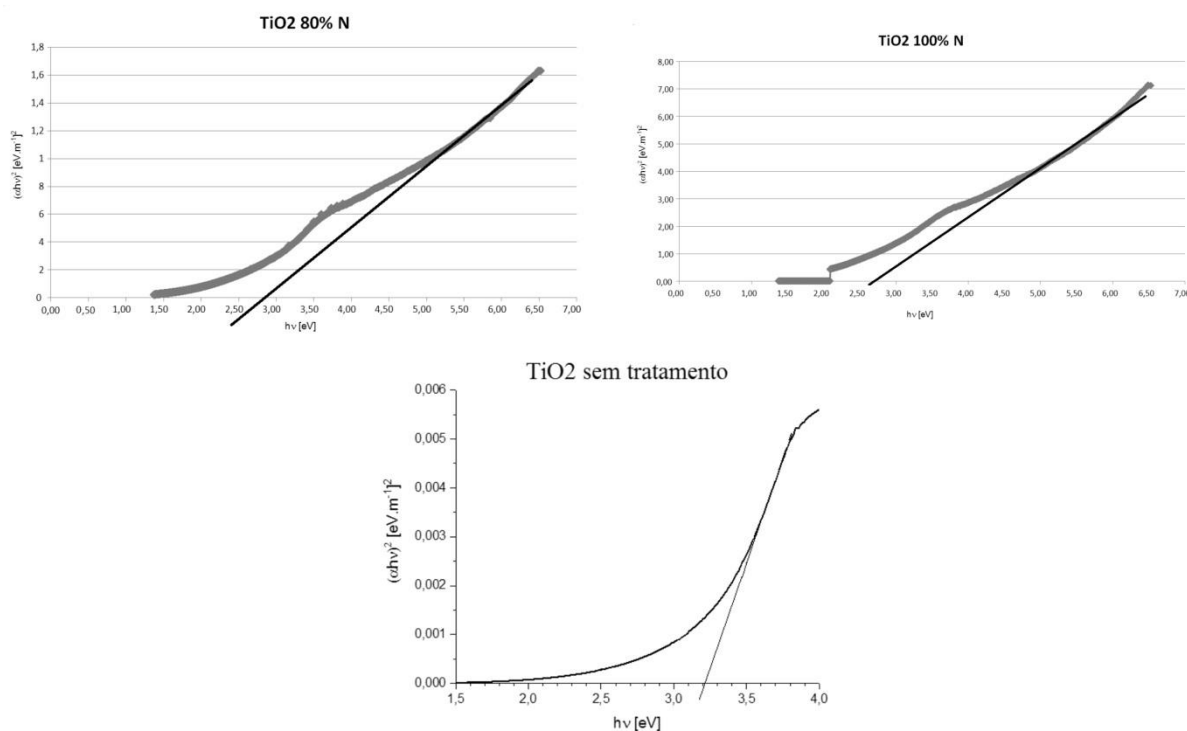


Fonte: Autoria própria (2017).

Observa-se no gráfico 4 que a curva de TiO_2 sem tratamento tem um decaimento acentuado no comprimento de onda na região de luz UV, enquanto os pós tratados tem um decaimento suave no comprimento de onda na região de luz visível.

A análise do *band gap* foi realizada com TiO_2 sem tratamento, TiO_2 100% N e TiO_2 80 % N e é mostrado na gráfico 5.

Gráfico 5 – Análise do *band gap*.



Fonte: Autoria própria (2017).

As análises mostram que o TiO_2 apresenta 3,2 eV, resultado esperado de acordo com a literatura. Os pós tratados apresentaram um *band gap* de 2,7 eV, isso significa que o pó tratado precisará de uma menor energia de ativação da reação de fotocatalise que o TiO_2 não tratado, ou seja, o processo de nitretação a plasma foi eficiente na modificação desse catalisador.

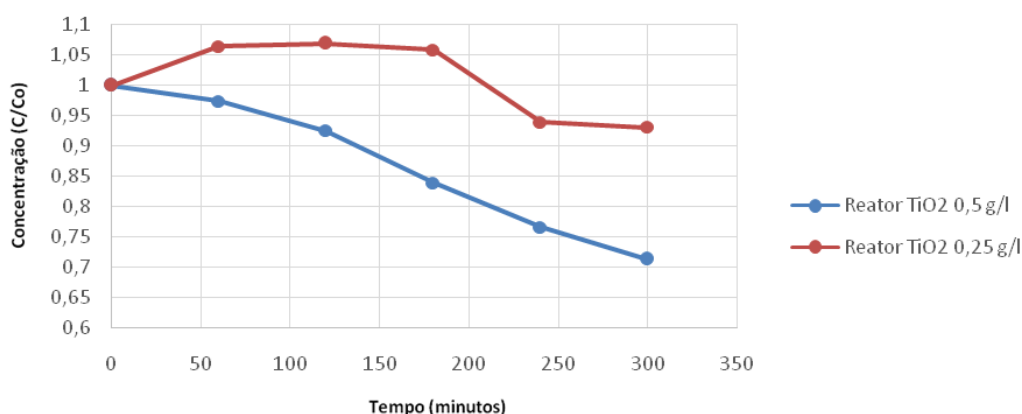
5.2. ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO FENOL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Foram realizados ensaios onde foi colocado no reator UV 500 ml de solução com 0,5 g/L ou 0,25 g/L TiO_2 na amostra. Durante as 5 horas de ensaio foram retiradas do reator

amostras de 5 ml a cada 1 hora para verificar a concentração de fenol através da sua absorvância no espectrofotômetro.

Nográfico 6 é apresentada a variação de concentração de fenol na solução (C/C_0) no decorrer das 5 horas para todos os ensaios.

Gráfico 6 – Curvas de degradação do fenol no reator do TiO_2 variando a concentração por 5 horas.



Fonte: Autoria própria (2017).

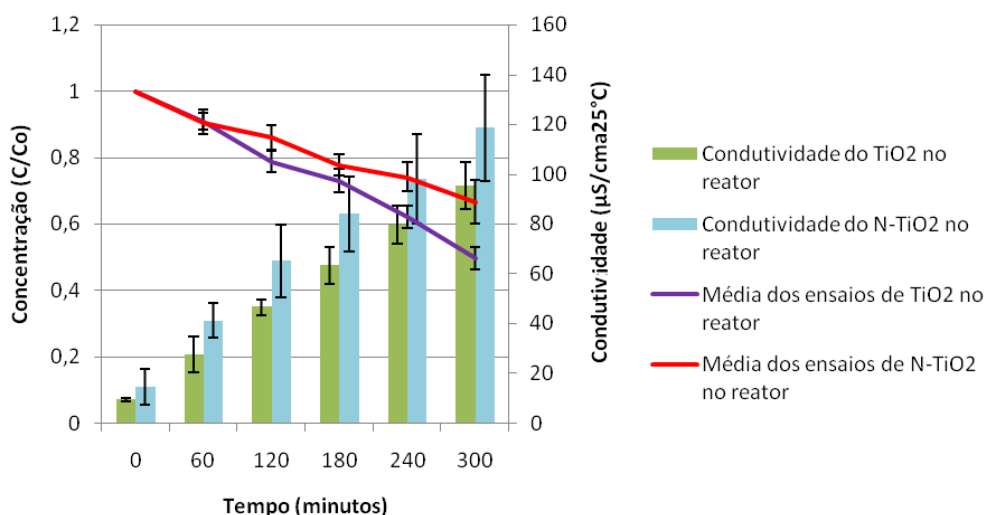
Observa-se que quanto menor a concentração menor é a eficiência e o resultado corrobora o que foi dito por Linget *al.* (2015) que a melhor eficiência é apresentada na concentração de 1 g/L, já que nos resultados a seguir no gráfico 6 observa-se que o TiO_2 sem tratamento no reator UV obteve 50 % de degradação na concentração 0,1 g/L.

5.3. ENSAIOS NO REATOR UV COM 500 ML POR 5 HORAS

Foram realizados ensaios onde foi colocado no reator fotocatalítico 500 ml de solução com 1 g/L TiO_2 ou TiO_2 tratado na amostra. Durante as 5 horas de ensaio foram retiradas do reator amostras de 5 ml a cada 1 hora para verificar a concentração de fenol através da sua absorvância no espectrofotômetro.

No gráfico 7 é apresentada a variação de concentração de fenol na solução (C/C_0) no decorrer das 5 horas para todos os ensaios e também as médias de sua condutividade.

Gráfico 7 – Curvas de degradação do fenol sob fonte de luz UV (254 nm, 30 W) em reator fotocatalítico por 5 horas.



Fonte: Autoria própria (2016).

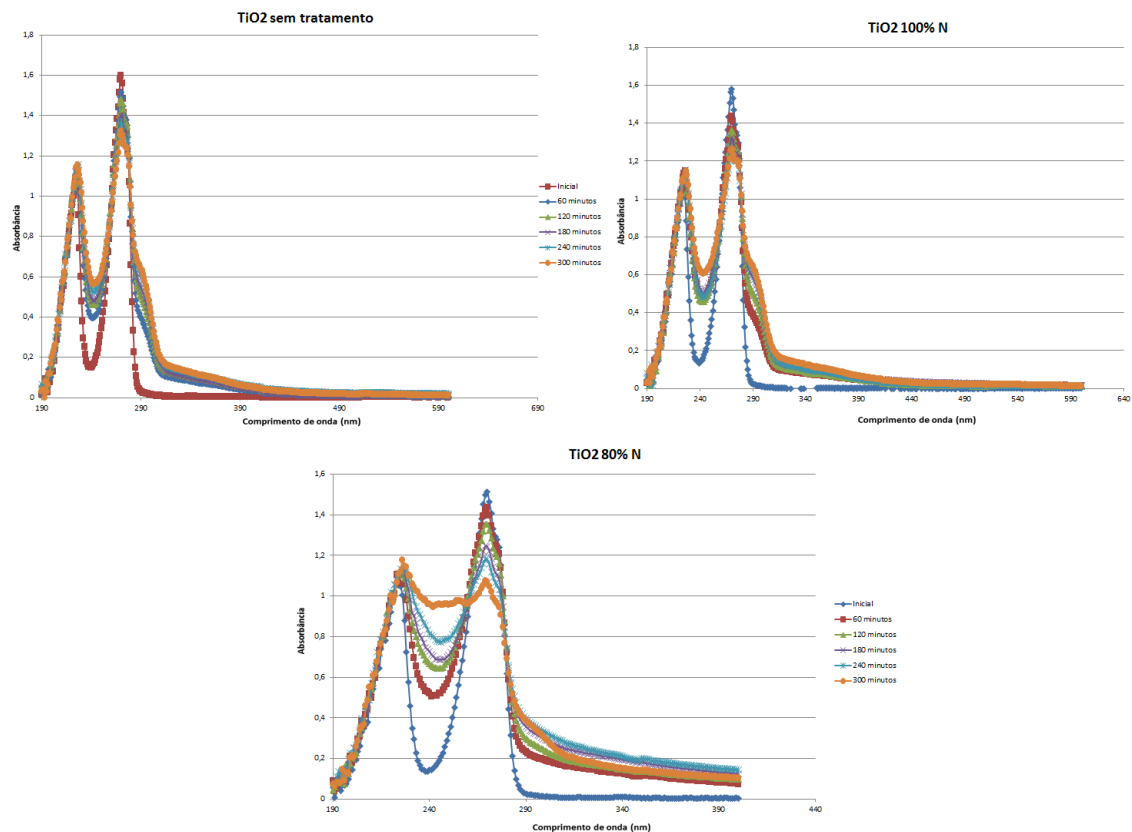
Observa-se no gráfico que o TiO_2 obteve melhor desempenho que o TiO_2 tratado porque teve uma eficiência de 50% enquanto o TiO_2 tratado obteve uma eficiência de aproximadamente 37%. Esse resultado foi significativo porque devido ao reator batelada com a lâmina de fluido pequena do tamanho da bandeja conseguiu-se obter o tempo de meia vida em 5 horas ao invés de 12 horas. Como a lâmina de fluido era pequena o TiO_2 que se depositasse no fundo conseguia obter a luz UV para realizar a fotocatalise.

5.4. ENSAIOS NO SOL COM DIFERENTES TRATAMENTOS DE TiO_2 COM 500 ML POR 5 HORAS

Foram realizados ensaios onde foi colocado no sol 500 ml de solução com 1 g/L TiO_2 sem tratamento ou TiO_2 tratado com 100% e 80%. Durante as 5 horas de ensaio foram retiradas do reator amostras de 5 ml a cada 1 hora para verificar a concentração de fenol através da sua absorbância no espectrofotômetro.

O gráfico 8 mostra a leitura da absorbância no espectrofotômetro desses tratamentos.

Gráfico 8 – Leitura da absorbância do TiO_2 sem tratamento, 80% N e 100% N.

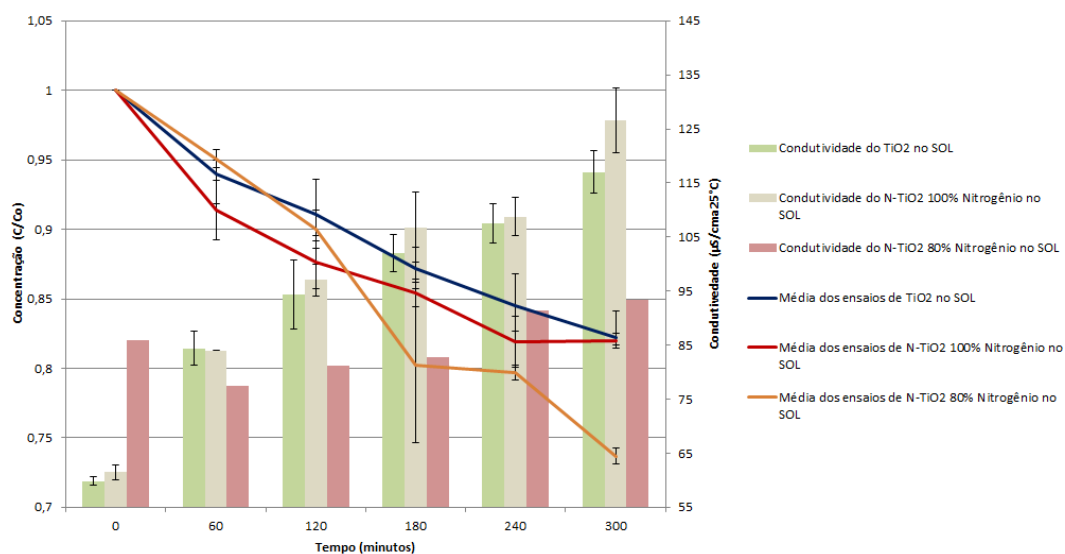


Fonte: Autoria própria (2016).

O gráfico 8 mostra a degradação do fenol no comprimento de onda 269 nm conforme o decorrer do tempo, porém pode se observar também a formação de outros compostos em outros comprimentos de onda que não pode ser identificado com o espectrofotômetro.

No gráfico 9 é apresentada a variação de concentração de fenol na solução (C/C_0) no decorrer das 5 horas para todos os ensaios.

Gráfico 9 – Curvas de degradação do fenol no sol com diferentes tipos de tratamento do TiO₂ por 5 horas.



Fonte: Autoria própria (2016).

Observa-se no gráfico que o TiO₂ e os TiO₂ tratados obtiveram uma degradação parecida porém o tratado teve melhor eficiência na luz solar porque apresenta um *band gap* inferior ao TiO₂ sem tratamento.

6. CONCLUSÃO

- Foi possível verificar que o TiO_2 sem tratamento teve bom desempenho no reator UV com uma eficiência por volta de 50%. Esse resultado mostrou que com o reator batelada com uma lâmina de fluido pequeno conseguiu-se obter o tempo de meia vida em 5 horas ao invés de 12 horas, como visto na literatura. Como a lâmina de fluido era pequena o TiO_2 que se depositava no fundo conseguia absorver a luz UV para realizar a fotocatalise.
- O TiO_2 nitretado com 80% N apresentou melhor desempenho quando exposto ao sol e isso ocorreu devido ao seu menor *Band Gap*, que fez com que ele conseguisse ativar a reação de fotocatalise através da absorção de luz visível.
- O TiO_2 sem tratamento obteve melhor desempenho no reator UV que o $\text{TiN}_x\text{O}_{(2-x)}$, mas no sol o $\text{TiN}_x\text{O}_{(2-x)}$ teve melhor desempenho que o TiO_2 sem tratamento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É interessante realizar o teste do hplc para que se tenha certeza da degradação e o que tem na amostra já que a avaliação pelo espectrofotômetro é uma avaliação pela absorbância e não diretamente pela concentração do elemento estudado.

Para a área ambiental deve-se sempre tentar o máximo de degradação possível e uma degradação efetiva já que os intermediários desse contaminante também são contaminantes em potencial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A. M.; AL-THANI, N. J.; TAWBI, K.; AL-KANDARI, H. Carbon/nitrogen-doped TiO₂: new synthesis route, characterization and application for phenol degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, V.9, N. de páginas: 9, 2016.

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.

AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 13, 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**, Ed 4 – Rio de Janeiro, LTC, 2012.

KASHIF, N.; OUYANG, F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. **Journal of Environmental Sciences** 21, 2008.

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 fotocatalise heterogênea**, Mestrado em Engenharia Química, N. de páginas: 82, 2002.

RANGEL, R. C. C.; RANGEL, E. C.; de Campos, E.; NETO, D. H.; Cruz, N. C. **Modificação da molhabilidade de cerâmicas de TiO₂ e Al₂O₃ pela exposição a plasma de SF₆**, Anais do 48 ° congresso brasileiro de cerâmica, Curitiba-PR, 2004.

REDDY, K. M.; MANORAMA, S.V.; REDDY A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles, **Materials Chemistry and Physics** 78, p. 239 – 245, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂, **Química Nova**, V. 21, N°.: 3, 1998.