



## DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ESTIRENO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Silvio R. Taffarel<sup>1</sup>, Celso C. Moro<sup>2</sup>, Marla A. Lansarin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório 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: {taffarel, marla}@enq.ufrgs.br

<sup>2</sup>Instituto de Química (IQ), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970 – Porto Alegre – RS – BRASIL,  
E-MAIL: celso@iq.ufrgs.br

**Palavras Chaves:** Fotocatálise, TiO<sub>2</sub>, Estireno.

**Resumo:** Nesse trabalho foi avaliada a reação de degradação fotocatalítica do estireno em solução aquosa, usando TiO<sub>2</sub> (P-25, Degussa) como catalisador. Os experimentos foram realizados em um reator batelada de vidro, com controle de temperatura e catalisador em suspensão. Como fonte de radiação foi usada uma lâmpada de luz UV de 28 W. A determinação das concentrações de estireno foi feita por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). Preliminarmente foram realizados testes para se determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Além disso, visando separar a fotólise da fotocatalise, foram realizados experimentos nos quais a solução foi irradiada com e sem TiO<sub>2</sub> e, também, na presença de TiO<sub>2</sub>, mas sem irradiação. Na seqüência foram avaliadas as influências da concentração inicial de estireno, da concentração de catalisador, da adição de peróxido de hidrogênio e do pH inicial da solução. Os resultados experimentais mostraram que o estireno pode ser degradado por fotocatalise e que com 90 min de irradiação, na presença de TiO<sub>2</sub>, a degradação fotocatalítica é de 93,8%, sendo atingindo o limite de detecção em 180 min. Constatou-se que a taxa de degradação do estireno pode ser aproximada por uma cinética de pseudoprimeira ordem para concentrações iniciais de estireno entre 15,27 e 57,25 ppm, na temperatura de 30°C. Observou-se, ainda, que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelera a reação de degradação até que se alcance uma determinada concentração do peróxido na mistura reacional, chamada de ótima. Concentrações maiores que a ótima, resultam em redução da taxa de reação.

### 1 INTRODUÇÃO

As técnicas tradicionais de tratamento de efluentes, fundamentadas em processos físico-químicos, promovem a transferência de fase dos poluentes. Como resultado de sua aplicação, se obtém uma fase na qual o poluente está em maior concentração e cujo volume total é significativamente menor do que o volume da corrente contaminada. No entanto, não há destruição do poluente e a fase mais concentrada deve ser disposta no ambiente de alguma maneira. Para resolver definitivamente o problema, são

necessárias alternativas que levem a degradação completa dos contaminantes.

Nesse contexto, os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs), vem atraindo interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. São baseados na formação do radical hidroxila, agente altamente oxidante. Entre os POAs, a fotocatalise é um processo promissor, que vem sendo muito estudado ultimamente (Gogate e Pandit, 2004, Pera-Titus et al., 2004, Pirkanniemi e Sillanpää, 2002, Dijkstra et al., 2001, Zhang et al., 1998).

Dentre os contaminantes orgânicos encontra-se o estireno, que é produzido a partir da desidrogenação do etilbenzeno, sendo empregado



17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

como matéria-prima na produção de borrachas sintéticas, plásticos e resinas copoliméricas. Trata-se de composto tóxico que pode causar desde náuseas até falta de coordenação ou perda da consciência. É classificado como possível carcinogênico e o óxido de estireno pode causar mutações (FISPQ, 2004).

Nesse estudo, é investigada a degradação fotocatalítica de estireno, usando  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Os objetivos foram: (i) avaliar a cinética de desaparecimento do estireno, (ii) examinar a influência de vários parâmetros, como a massa de catalisador, a concentração inicial de estireno, a adição de oxidantes e mudança de pH.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes

Foi usado como catalisador o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), com tamanho de partícula de 30 nm e uma área superficial de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , fornecido pela empresa Degussa. O estireno foi fornecido pela empresa Innova Petroquímica. Foram utilizados HCl e NaOH, de grau P.A., para o controle do pH. A água empregada no preparo das soluções e lavagem de vidrarias foi previamente destilada e deionizada.

### 2.2 Reator

O reator fotocatalítico em bateladas usado nos experimentos foi feito de vidro, em forma cilíndrica, com altura e diâmetro interno de 13 e 10 cm, respectivamente, resultando em um volume útil de 1.000 mL. Está provido de camisa para a circulação de água de troca térmica.

Nesse reator existe um suporte para a colocação da lâmpada. A posição do suporte em relação ao reator foi fixada de maneira que a distância entre a lâmpada e a superfície da solução fosse de 2 cm, sem variação de um experimento para outro. Um diagrama do reator fotocatalítico pode ser visto na Figura 1.

No suporte foi fixada uma cobertura, em forma de cone, feita de folha de alumínio. A cobertura teve por finalidade isolar o reator da luz externa, bem como evitar a emissão de radiação UV para o exterior. As laterais e o fundo do reator também foram recobertos com lâmina de alumínio. Com o intuito de evitar a transferência de massa de estireno para a fase vapor, o reator foi coberto com filme PVC.

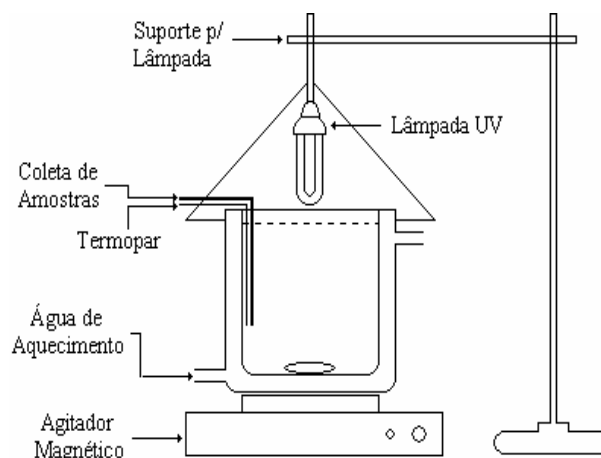


Figura 1. Diagrama esquemático do reator fotocatalítico utilizado.

O filme de PVC foi testado em um espectrofotômetro de duplo feixe modelo Cary 300<sup>®</sup>, utilizando-se cubetas de quartzo vazias ou recobertas com o filme. Foram realizadas medidas nas quais o filme foi disposto paralelamente e perpendicularmente ao eixo que mede a altura da cubeta. Observou-se que: i) entre 300 e 800 nm a transmitância é independente do sentido do filme; ii) o filme, nesta região, reduz a transmitância em aproximadamente 3%.

Como fonte de radiação foi usada uma lâmpada de luz negra com potência de 28 W da marca Trilux G-Light, que emite radiação na faixa do UV-próximo, entre 320 e 400 nm, com um máximo em 352 nm, ou seja, na faixa ótima para o  $\text{TiO}_2$  (Zhao, et al., 1998).

### 2.3 Procedimento

As soluções usadas nos ensaios foram preparadas e mantidas sob agitação por, pelo menos, 8 h. O reator foi carregado, fechado com o filme de PVC e mantido operando no escuro (sem a irradiação UV), durante 40 min para que o equilíbrio referente à adsorção das moléculas orgânicas pelo catalisador fosse atingido. Os experimentos foram realizados sob agitação e temperatura constante. Antes de cada ensaio, a lâmpada era pré-aquecida por 30 min para obter uma intensidade de luz constante. A coleta das amostras foi feita por seringa e as mesmas foram centrifugadas para a remoção do  $\text{TiO}_2$ . Aliquotas de 2 mL foram coletadas com 0, 15, 30, 60, 90 min de reação. O volume reacional inicial, considerado aproximadamente constante, foi de 900 mL.



### 2.4 Teste de adsorção

Os experimentos de adsorção foram feitos com soluções de estireno em diferentes valores de pH. As soluções aquosas de estireno foram colocadas em contato com  $0,55\text{g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , por 90 min a  $30^\circ\text{C}$ , usando um reator batelada com agitação magnética. Para evitar a fotoreação do  $\text{TiO}_2$ , as soluções foram mantidas no escuro durante os experimentos. Após a coleta, as amostras foram centrifugadas para separar o catalisador. A concentração de estireno nas amostras foi determinada por cromatografia gasosa. A quantidade de estireno adsorvido sobre a superfície do catalisador foi calculada por balanço de massa.

### 2.5 Análise cromatográfica

A degradação do estireno foi acompanhada através do monitoramento da sua concentração no meio reacional, usando-se um cromatógrafo a gás (Perkin Elmer, modelo Auto System XL), com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar com 30 metros de comprimento,  $0,53\text{ mm}$  de diâmetro interno e  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária (dimethylpolysiloxane), nas seguintes condições: temperatura do injetor:  $150^\circ\text{C}$ ; temperatura do detector:  $180^\circ\text{C}$ ; temperatura da coluna:  $120^\circ\text{C}$ ; vazão do gás de arraste:  $4\text{ mL min}^{-1}$ . O volume de injeção foi de  $1\text{ }\mu\text{L}$ , o modo de injeção splitless. A quantificação dos compostos foi feita utilizando-se curvas de calibração.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes de serem iniciados os ensaios referentes à cinética de degradação fotocatalítica do estireno, foi necessário realizar vários experimentos preliminares, os quais serão relatados a seguir.

### 3.1 Curva de calibração

A curva de calibração cobre a faixa de concentrações entre 0 e  $50,0\text{ mg L}^{-1}$ . Cada um dos sete pontos da curva corresponde a média de, pelo menos, quatro áreas obtidas para uma mesma solução padrão. A equação obtida foi a de uma reta ( $A = 51,181C + 2,7333$ ) com coeficiente de correlação 0,9999, estando de acordo com as especificações do EPA (1996). Nesta equação, “A” representa a área medida pelo cromatógrafo em unidades arbitrárias e “C” a concentração de estireno ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

### 3.2 Adsorção

A adsorção de substratos orgânicos é um parâmetro importante na determinação da velocidade de degradação fotocatalítica. O composto adsorvido na superfície das partículas do semicondutor atua como um doador de elétrons, injetando-os para a banda de condução do semicondutor sob irradiação UV (Sauer et al, 2002).

Os testes de adsorção na ausência de luz foram realizados para determinar o tempo mínimo de contato entre o estireno e o catalisador para que fosse atingido um equilíbrio entre a adsorção e a desorção na superfície do catalisador, sob diferentes valores de pH. Esse teste é importante para garantir que, ao ser iniciada a reação, acionada a lâmpada, esteja-se acompanhando o desaparecimento do estireno através de sua degradação fotocatalítica, sem a influência da adsorção. Os resultados dos testes estão apresentados na Figura 2.

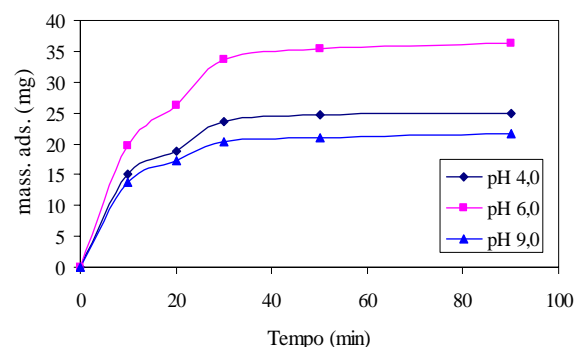


Figura 2. Adsorção de estireno sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  a diferentes valores de pH.

O estireno é adsorvido sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  e o equilíbrio entre adsorção e desorção é alcançado em 40 min. Depois da adsorção a concentração de equilíbrio da solução de estireno foi determinada e tomada como a concentração inicial de estireno para a análise cinética.

### 3.3 Degradação de estireno

Em um processo fotocatalítico ambos,  $\text{TiO}_2$  e fonte de radiação, são necessários para que ocorra a reação de foto-oxidação. Sendo assim, foram realizados experimentos nos quais a solução foi irradiada com e sem a presença de  $\text{TiO}_2$  e, também, com a presença de  $\text{TiO}_2$ , mas sem irradiação. A Figura 3 mostra que na ausência de  $\text{TiO}_2$ , não há degradação apreciável do estireno em 90 min de



irradiação. O mesmo ocorre na presença de  $\text{TiO}_2$ , mas sem irradiação. Quando a solução de estireno foi exposta ao  $\text{TiO}_2$  e radiação UV, ocorreu um rápido decréscimo na concentração.

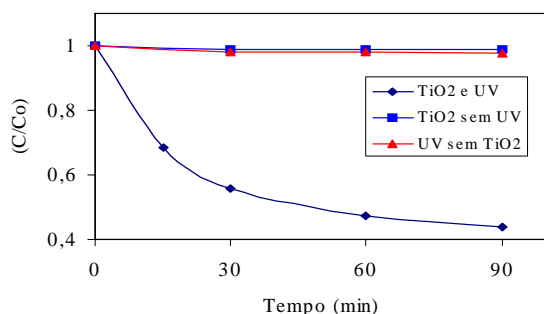


Figura 3. Degradação de estireno em suspensão aquosa de  $\text{TiO}_2$  ( $0,55\text{gL}^{-1}$ ). Conc. inicial de estireno =  $25\text{mgL}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ .

A Figura 3 apresenta a variação da concentração do estireno no decorrer da reação de degradação. A variação de concentração alcançada em 90 min ( $22,7\text{mgL}^{-1}$ ) corresponde a uma degradação de 93,8%, para uma concentração inicial medida de  $24,2\text{mgL}^{-1}$ . Em 180 min a concentração de estireno atingiu o limite de detecção, correspondente, a aproximadamente  $10^{-3}\text{mgL}^{-1}$ .

A expressão de taxa de Langmuir-Hinshelwood (Equação 1) tem sido usada com sucesso na fotocatalise heterogênea para descrever a relação entre a taxa de degradação inicial e a concentração inicial do poluente (Vidal et al., 1994; Chen e Ray, 1998; Evgenidou et al., 2005).

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (1)$$

Nessa equação,  $C$  é a concentração instantânea do poluente no tempo  $t$ ,  $K$  é a constante de adsorção no equilíbrio e  $k$  é a constante cinética da reação. Para soluções diluídas ( $C < 10^{-3}\text{M}$ ),  $KC$  torna-se muito menor que 1 e a reação é de aparente primeira ordem (Herrmann, 2005).

A linearização da curva da Figura 3 é apresentada na Figura 4, que relaciona o  $\ln(C_0/C)$  com o tempo de reação. Nesta Figura,  $C_0$  representa a concentração inicial de estireno e  $C$  a sua concentração instantânea. Nesse gráfico pode-se observar um coeficiente de correlação igual a 0,9858 e, com isso, a reação de degradação pode ser aproximada por uma cinética de pseudoprimeira ordem, quando a concentração inicial de estireno está entorno de  $25\text{mgL}^{-1}$ .

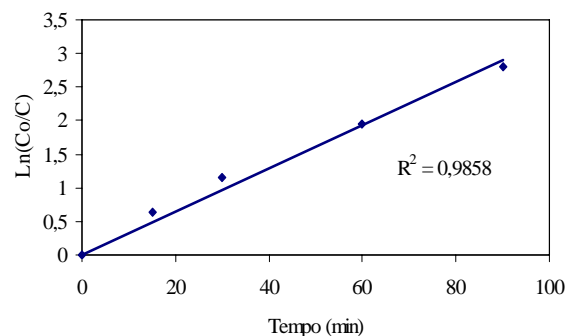


Figura 4. Variação da concentração de estireno com o tempo. Conc. inicial de estireno =  $25\text{mgL}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6,0$  e Conc. de catalisador =  $0,55\text{gL}^{-1}$ .

Uma análise mais detalhada da Figura 4 revela, no entanto, que é possível traçar duas retas com inclinações diferentes usando-se estes mesmos pontos: a primeira entre os tempos 0 e 30 min e a segunda entre 30 e 90 min, cada uma delas com coeficientes de correlação superiores ao da reta que passa por todos os pontos. Como comportamento semelhante foi observado em todos os ensaios, considerou-se que a taxa mais representativa das reações que levam ao desaparecimento do estireno é aquela obtida para os primeiros 30 min, pois a partir deste tempo pode estar ocorrendo interferência do(s) produto(s) intermediário(s) formados. Este procedimento permite determinar uma constante aparente para a degradação de pseudo-primeira ordem de  $0,0445\text{min}^{-1}$ .

### 3.4 Efeito da concentração inicial

A influência da concentração inicial ( $15,3 - 57,3\text{mgL}^{-1}$ ), na degradação fotocatalítica de estireno foi avaliada. Os resultados são apresentados na Figura 5, que mostra a concentração normalizada versus tempo de irradiação para diferentes concentrações iniciais de estireno.

Pode-se ver que aumentando a concentração de estireno, diminui a velocidade de degradação. Resultados similares têm sido apresentados para a oxidação fotocatalítica de outros compostos orgânicos (Peiró et al., 2001; Dijkstra et al., 2001; Gautam et al., 2005). Conforme Ishiki, et al., 2005, isso pode ser justificado pelo número fixo de sítios ativos na interface  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Assim, em baixas concentrações de estireno, um maior número de moléculas de água será adsorvido nas partículas de  $\text{TiO}_2$  disponíveis, produzindo radicais hidroxila, o que levará a um rápido processo de oxidação. Por outro lado, em altas concentrações, há uma menor



proporção entre moléculas de água e sítios ativos livres, porque o número de sítios ativos permanece o mesmo. Consequentemente, a adsorção competitiva entre o estireno e a água aumenta e conduz a um decréscimo na taxa de degradação.

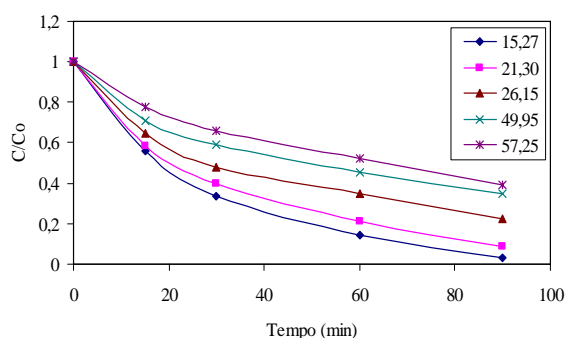


Figura 5. Efeito da variação da concentração inicial na fotodegradação de estireno. T = 30°C, pH = 6,0 e Conc. de catalisador = 0,55 gL<sup>-1</sup>.

Além disso, para altas concentrações de estireno, uma significativa quantidade de luz-UV pode ser absorvida pelas moléculas do substrato em vez do catalisador e isso também pode reduzir a eficiência fotocatalítica (Muruganandham e Swaminathan, 2006 a).

A forma linear da equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 2) pode ser convenientemente representada plotando o inverso da taxa de degradação inicial versus o inverso da concentração inicial como mostrado na Figura 6.

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK C_o} \quad (2)$$

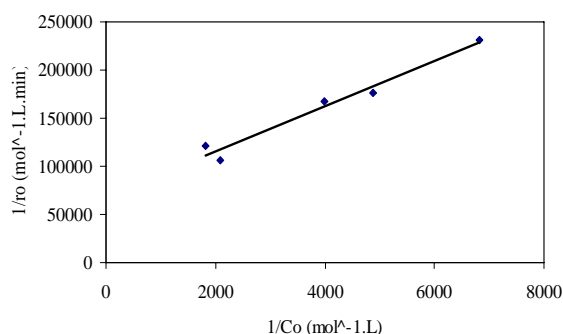


Figura 6. Gráfico do inverso da taxa de degradação versus o inverso da concentração inicial de estireno. [TiO<sub>2</sub>] = 0,55 g.L<sup>-1</sup>, pH = 6,0 (natural), T = 30°C.

Foi obtido um ajuste razoável dos resultados experimentais à Equação 2, com valores de 1,46 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> e 2,92 x 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>L para k e K

respectivamente. Isso indica que a expressão de Langmuir-Hinshelwood pode descrever a taxa de fotodegradação do estireno.

Nas condições em que foram realizados os experimentos, a constante aparente de pseudo-primeira ordem (0,0445 min<sup>-1</sup>) é, na verdade, a multiplicação entre a constante de adsorção e a constante cinética, como mostra a Equação 1. Se as constantes obtidas com o auxílio da Figura 6, forem multiplicadas, encontra-se o valor 0,0425 min<sup>-1</sup>. A semelhança entre estes valores comprova a boa qualidade dos resultados experimentais.

### 3.5 Efeito da concentração de catalisador

O efeito da concentração do catalisador na mistura reacional pode ser visualizado na Figura 7, que apresenta valores da constante cinética aparente de pseudo-primeira ordem da reação para diferentes concentrações iniciais de catalisador. Avaliando a Figura 7 observa-se que a constante cinética da reação aumenta com o incremento da concentração de catalisador até 0,55g L<sup>-1</sup>. A partir desse valor a velocidade de degradação diminui.

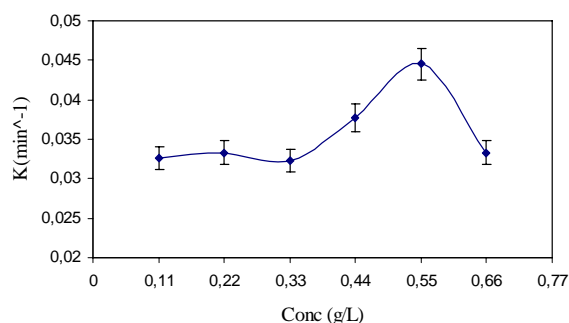


Figura 7. Variação da constante cinética da reação com a variação da concentração inicial do catalisador. T = 30°C e pH = 6,0.

Comportamento semelhante ao apresentado na Figura 7 foi observado por diversos autores para diferentes contaminantes (Barakat et al., 2005; Gogate et al., 2002; Andreozzi et al., 2000; Dijkstra et al., 2001).

Com o aumento da quantidade de catalisador, o número de fótons absorvidos e o número de moléculas adsorvidas aumentam devido a um aumento no número de partículas de TiO<sub>2</sub>. A densidade de partículas na área de iluminação aumenta e a velocidade de degradação também aumenta. No entanto um aumento exagerado na concentração de catalisador causa um aumento na refletância da radiação incidente (Ishiki et al.,





2005). Isso reduz a atividade específica do catalisador e conseqüentemente diminui a eficiência da fotodegradação do estireno. Além disso, nem todas as partículas de catalisador podem receber energia suficiente para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução e iniciar a oxidação do estireno. Gogate e Prandit (2004) atribuem esse comportamento ao crescimento da opacidade do meio reacional, que dificulta a transmissão da radiação.

Em altas concentrações de catalisador, também pode ocorrer a agregação de partículas, levando a precipitação, reduzindo assim a área de interface entre o substrato e o catalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais e conseqüentemente um decréscimo na eficiência da fotodegradação (Chen e Ray, 1998; Muruganandham e Swaminathan, 2006 b).

### 3.6 Efeito do pH inicial

A eficiência da degradação fotocatalítica é afetada pelas propriedades da superfície do  $TiO_2$ , carga das moléculas e a concentração de radicais hidroxilas. Estas propriedades são dependentes do pH.

A influência do pH sobre a degradação fotocatalítica do estireno foi avaliada no presente trabalho. Na Figura 8 podem ser vistos os valores das constantes cinéticas aparentes de pseudo-primeira ordem da reação em função do pH inicial do meio.

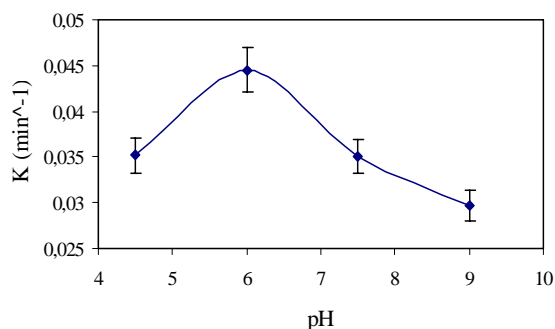


Figura 8. Influência do pH sobre a cinética de degradação do estireno. Conc. de estireno = 25 mgL<sup>-1</sup>, Conc. inicial de estireno = 25 mgL<sup>-1</sup>, Conc. de catalisador = 0,55gL<sup>-1</sup>, T = 30°C.

A atração ou repulsão eletrostática entre a superfície do catalisador e a molécula orgânica depende da forma iônica do componente orgânico (aniônico ou catiônico) e da carga da superfície (Evgenidou et al., 2005). O que determina a carga

elétrica de uma superfície sólida em solução aquosa é o Ponto de Carga Zero, ou ZPC (Zero Point Charge). Para valores de pH inferiores ao ZPC a superfície apresenta carga positiva e para valores superiores, carga negativa. O ZPC para o catalisador comercial P-25 (Degussa), é a  $pH_{ZPC} = 6,8$  (Konstantinou e Albanis, 2004; Guillard et al., 2003; Zhang et al., 1998).

Na Figura 9 pode-se observar que a reação apresentou uma velocidade máxima de degradação para o pH = 6,0 (pH natural). No pH = 6,0, a superfície do  $TiO_2$  está com pouca carga (próximo ao ZPC), situação na qual as moléculas, provavelmente, alcançam sua superfície mais facilmente. Assim sendo, a adsorção do contaminante e, conseqüentemente, a taxa de degradação, é máxima quando o catalisador estiver próximo ao ZPC (Evgenidou et al., 2005; Subramanian et al., 2000).

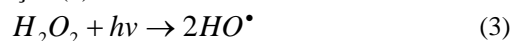
Em pH ácido (pH = 4,0), a adsorção é relativamente baixa, seguida por um forte aumento até o pH = 6,0. Isso é devido a duas razões: (i) a baixos valores de pH há aglomeração das partículas de  $TiO_2$ , (ii) a um baixo pH a superfície do  $TiO_2$  encontra-se positivamente carregada ( $TiOH^{2+}$ ), e, quando o pH é ajustado com HCl, como no presente trabalho, os ânions  $Cl^-$  são também adsorvidos e há competição entre a adsorção dos ânions e as moléculas de substrato (Muruganandham e Swaminathan, 2006 b).

Por outro lado, em pH básico, a superfície do  $TiO_2$  é carregada negativamente ( $TiO^-$ ), e a adsorção de íons  $Na^+$  compete com a adsorção das moléculas orgânicas.

### 3.7 Efeito da adição de $H_2O_2$

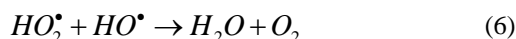
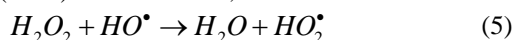
Em reações fotocatalíticas ocorre um desperdício de energia devido à recombinação elétron-vacância. A prevenção desta recombinação pode ser feita adicionando-se um doador ou um acceptor de elétrons ao sistema. Usualmente, oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio são usados como aceptores de elétrons nestas reações.

A adição de peróxido de hidrogênio aumenta a concentração de radicais, pela fotólise direta do  $H_2O_2$ , como mostrado na Equação (3). Além deste, Ollis et. al. (1991), propuseram outro mecanismo, em que o  $H_2O_2$  é considerado um melhor acceptor de elétrons que o oxigênio, como mostrado na Equação (4).





Portanto, é esperado o aumento da velocidade de degradação fotocatalítica com a elevação da quantidade de  $H_2O_2$  adicionado ao sistema. Contudo, aumentando as dosagens de  $H_2O_2$  acima de uma quantidade ótima, a taxa de degradação decresce lentamente. Este efeito negativo da alta concentração do  $H_2O_2$  deve-se a formação de  $HO_2^*$ , que é significativamente menos reativo que o  $HO^*$  (Senthilkumaar e Porkodi, 2005). O excesso de moléculas de  $H_2O_2$  sobre a superfície do catalisador também age como um poderoso consumidor de radicais (Galindo et al., 2001; Evgenidou et al., 2005), como mostrado nas Equações (5) e (6). Ocorre ainda, a competição pela adsorção entre o estireno e o peróxido de hidrogênio como também observado por Hachem et al., (2001) e Malato et al., 1998.



Para investigar o efeito da adição de  $H_2O_2$  na fotodegradação de estireno, foram feitos experimentos com cinco diferentes concentrações de  $H_2O_2$  (1,93; 3,86; 5,79; 7,72; 9,65  $mmolL^{-1}$ ) no meio reacional. Os resultados são apresentados na Figura 9.

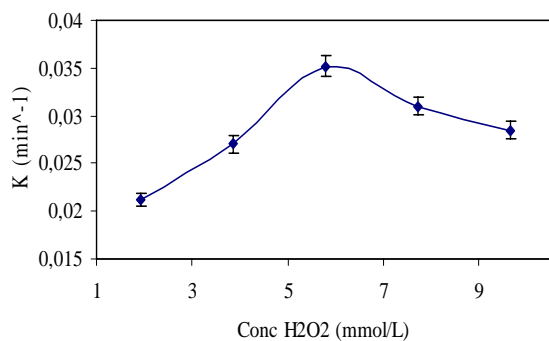


Figura 9. Influência do  $H_2O_2$  sobre a cinética de degradação do estireno. Conc. de estireno = 25  $mg L^{-1}$ , Conc. de catalisador = 0,55  $g L^{-1}$ , T = 30°C.

Pode-se observar que a velocidade de degradação passa por um máximo. A concentração ótima de peróxido foi encontrada para a dosagem de 5,79  $mmol L^{-1}$ .

#### 4 CONCLUSÕES

A degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa foi estudada em um reator Slurry em bateladas, irradiado com uma fonte de luz

negra, usando-se dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) como catalisador. Pode-se concluir que:

- a degradação deste composto, nas condições do presente trabalho, é um processo fotocatalisado, pois não foi observada redução da concentração de estireno na ausência de catalisador ou de radiação. Além disso, foi fornecida ao sistema radiação de comprimento de onda adequado para ativar o  $TiO_2$ ;
- a degradação fotocatalítica do estireno é uma reação de pseudoprimeira ordem;
- a constante cinética da reação aumenta com o incremento da concentração de catalisador até uma concentração de 0,55  $g L^{-1}$ ;
- a velocidade da reação é máxima quando o pH é aproximadamente igual a 6,0;
- nas condições desse trabalho ( T= 30°C, pH = 6,0 e concentração de catalisador de 0,55  $g L^{-1}$ ), a constante cinética aparente da reação de pseudoprimeira ordem encontrada foi de 0,0445  $min^{-1}$ ;
- existe uma concentração ótima de 5,8  $mmol L^{-1}$  de  $H_2O_2$  para a degradação do estireno. O aumento adicional na concentração de  $H_2O_2$  pode suprimir o  $HO^*$  e assim diminuir a taxa de fotodegradação do poluente;

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Degussa pela doação do catalisador  $TiO_2$ , a Innova pelo fornecimento do estireno e a CAPES pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- Andreozzi, R. *et al.* Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous  $TiO_2$  slurries: an experimental validation of literature kinetic models **J. Chem. Tech. Biotech.**, v. 75, p. 131-136, 2000.
- Barakat, M.A.; Tseng, J.M.; Huang, C.P. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 59(1-2), p. 99-104, 2005.
- Chen, D.; Ray, A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in  $TiO_2$  suspension. **Wat. Res.**, v. 32, n. 11, p. 3223-3234, 1998.
- Environmental Protection Agency. Residue Chemistry Test Guidelines. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances 860,1340: Residue Analytical Method, Washington: EPA, 1996. 12p.
- Dijkstra, M.F.J. *et al.* Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water



## V-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

17, 18 E 19 DE OUTUBRO DE 2006

purification. **Chem. Eng. Sci.**, v. 56, p. 547-555, 2001.

Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poullos, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 175, p. 29-38, 2005.

FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (Estireno), INNOVA. Disponível em: <http://www.innova.ind.br/site2004/pdf/estireno>. Pdf Acesso em: 25 jan. de 2006.

Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations. **Chemosphere**, v. 45, p. 997-1005, 2001.

Gauatm, S. *et al.* Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation **Chem. Eng. J.**, v. 110, p. 129-137, 2005.

Gogate, P.R.; Mujumdar, S.; Pandit, A.B. A Sonophotocatalytic Reactor for the Removal of Formic Acid from Wastewater. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 3370-3378, 2002.

Gogate, P.R.; Prandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. In Environ. Res.**, v. 8, p. 501-551, 2004.

Guillard, C. *et al.* Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 158, p. 27-36, 2003.

Hachem, C. *et al.* Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pig.**, v. 49, p. 117-125, 2001.

Herrmann, J. -M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Top. in Catal.**, v. 34, p. 49-65, 2005.

Ishiki, R. R.; Ishiki, H. M.; Takashima, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interface. **Chemosphere.**, v. 58, p. 1461-1469, 2005.

Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. **Appl. Catal. B, Environ.**, v. 49, p. 1-14, 2004.

Malato, S. *et al.* Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 17, p. 347-356, 1998.

Muruganandham, M.; Swaminathan, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive

Yellow 14 azo dye by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes - a comparative study **Sep. and Pur. Tech.**, v. 48, p. 297-303, 2006.

Muruganandham, M.; Swaminathan, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. **Dyes and Pig.**, v. 68, p.133-142, 2006.

Ollis, D. F.; Serpone, N.; Pelizzetti, E. Photocatalyzed destruction of Water Contaminants. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991.

Peiró, A. M. *et al.* TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 30, p. 359-373, 2001.

Pera-Titus, M. *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Appl. Catal. B, Environ.**, v. 47, p. 219-256, 2004.

Pirkanniemi, K.; Sillanpää, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere.**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

Sauer, T. *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 149, p. 147-154, 2002.

Senthilkumar, S.; Porkodi, K. Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> suspension. **J. of Coll. and Inter. Sci.**, v. 288, p. 184-189, 2005.

Subramanian, V.; Pangarkar, V.G.; Beenackers, A.A.C.M. Photocatalytic degradation of PHBA: relationship between substrate adsorption and photocatalytic degradation. **Clean Prod. Process.**, v. 2, p. 149, 2000.

Vidal, A. *et al.* Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 79, p. 213-219, 1994.

Zhang, F. *et al.* TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation. **Appl. Catal. B, Environ.**, v. 15, p. 147-156, 1998.

Zhao, J. *et al.* Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO<sub>2</sub> Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO<sub>2</sub> Particles. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 2394-2400, 1998.