

EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE E pH NA FOTOELETRODEGRADAÇÃO DO Di-*n*-BUTIL FTALATO USANDO FILME DE Ti/TiO₂

Mateus Pontin; W. R. Scarano; P. M. Padilha; S. M. A. Jorge
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, Brasil.

Introdução: A fotoeletrocatalise empregando TiO₂ tem sido aplicada com sucesso na degradação oxidativa de contaminantes ambientais. Alguns destes poluentes interagem com hormônios e podem exercer consequências adversas devido a sua ação como disruptores endócrinos químicos (DEQ). Um composto representativo desta classe é o di-*n*-butil ftalato (DBF), amplamente utilizado como plastificante para diferentes resinas e aditivo em tintas especiais e adesivos. Ele é um composto bastante estável no ambiente natural, e suas propriedades tóxicas são ainda mais importantes se considerada a sua elevada taxa de bioacumulação em diferentes organismos. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito de alguns eletrólitos suportes e diferentes pHs na otimização de condições para maximizar a eficiência da fotoeletrodegradação do DBF usando TiO₂ imobilizado em titânio.

Métodos: As suspensões de titânio foram preparadas utilizando o método sol-gel. O fotoanodo foi feito a partir da imersão do titânio metálico nesta suspensão e calcinado a 400 °C. O procedimento foi repetido por 4 vezes. Uma célula de teflon de um compartimento de ~50 mL e provida de janela de quartzo foi utilizada como reator eletroquímico. Como eletrodos auxiliar e de referência foram empregados uma rede de platina de 4 cm² e um eletrodo de calomelano saturado (ECS), respectivamente. As leituras de pH foram feitas com um pHmetro PHS-3B da PHtek. Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20 da Eco Chemie e o anodo foi iluminado por luz UV provida de lâmpadas de Hg de 500 W modelo 6285 da Oriel. A fotoeletrocatalise do DBF foi avaliada por meio de espectros de absorção na região do UV-VIS usando um espectrofotômetro Thermo Cientific Evolution 60 da Shimadzu.

Resultados e Discussões: Inicialmente foram preparadas soluções ~ 4 x10⁻⁵ mol L⁻¹ do DBF. Contudo, elas não apresentaram estabilidade em relação à concentração, provavelmente devido à baixa solubilidade deste composto em água. O problema foi contornado usando uma pequena fração de álcool etílico e alternativamente de metanol, sendo os melhores resultados obtidos com o uso do metanol. Desse modo, os estudos foram conduzidos usando soluções de DBF 3,77 x 10⁻⁵ mol L⁻¹/1% em metanol. A fotoeletrodegradação destas soluções contendo 0,01 mol L⁻¹ dos eletrólitos suportes HClO₄, NaCl e Na₂SO₄ em pH ~ 5 foi investigada. A aplicação simultânea de potencial (+ 1,0 V vs ECS) e irradiação durante 2 h mostrou uma redução dos picos de absorção do DBF. A diminuição do principal pico de absorção, monitorado a $\lambda = 198$ nm, foi maior quando o Na₂SO₄ foi empregado. Sendo assim, ele foi escolhido para estudos subsequentes da fotoeletrodegradação do composto orgânico em diferentes pHs. As curvas de fotocorrente-potencial associadas ao eletrodo de filme de TiO₂ em soluções de DBF 3,77 x 10⁻⁵ mol L⁻¹/1% em metanol/Na₂SO₄ em pH ~ 5 mostraram que o fotoeletrodo produziu uma fotocorrente em ~ -0,5 V quando iluminado. Este perfil foi esperado, pois a aplicação de potenciais maiores do que o potencial de banda plana através do fotoanodo aumenta a concentração de buracos fotogerados (ou OH^{*} formados pela subsequente oxidação da água) na superfície do eletrodo, tendo em vista a diminuição da velocidade de recombinação de buracos fotogerados e elétrons. Como consequência, a fotocorrente aumenta com o aumento do potencial. No caso, o aumento foi mais significativo em pH ~ 2. Os espectros de absorção na região do UV-VIS de soluções de DBF sem tratamento fotoeletrocatalítico e de alíquotas retiradas após 30, 60 e 120 min de tratamento em pHs próximos de 5 e 2 mostraram que o pico máximo em $\lambda = 198$ nm diminuiu ~ 100% em pH ~ 5 após 120 min. Por outro lado, este máximo diminuiu ~ 100 % após apenas 60 min de fotoeletrodegradação em pH ~ 2. Este comportamento pode ser atribuído à carga da superfície do eletrodo de TiO₂, que é influenciada pelo pH da solução, e às espécies dissolvidas. Considerando que TiOH₂⁺ são as espécies predominantes em meio ácido (pH < 3), pode-se inferir que, em pH ~ 2, o DBF está fortemente adsorvido na titânia, modificando a sua carga superficial e resultando na degradação completa do composto.

Conclusões: Os estudos mostraram que o uso do Ti/TiO₂ no processo de fotoeletrocatalise do DBF pode ser uma alternativa promissora para a degradação deste composto. Uma diminuição de cerca de 100% no pico máximo de absorção do disruptor endócrino foi obtida quando soluções 3,77 x 10⁻⁵ mol L⁻¹/1% metanol contendo Na₂SO₄ em pH ~ 2 foram irradiadas com luz UV e submetidas à aplicação simultânea de + 1,0 V de potencial durante apenas 1 h. Estes resultados são importantes pois o DBF, além de tóxico, é resistente à degradação biológica e fotocatalítica.