



Degradação fotocatalítica de corante têxtil: Influência da temperatura de calcinação e da intensidade luminosa

Aldino N.B. Polo¹, Nádia R.C. Fernandes-Machado², Veronice Slusarski-Santana¹

¹ DEQ / Universidade Estadual do Oeste do Paraná (veronice.santana@unioeste.br)

² DEQ / Universidade Estadual de Maringá (nadia@uem.br)

Resumo

A fotocatalise heterogênea é um método alternativo de tratamento de efluentes têxteis e é influenciada por vários parâmetros operacionais e pelas características do catalisador. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de calcinação do TiO_2 e da radiação luminosa na degradação do corante reativo 5G. 500 mL de solução de corante (10 mg.L^{-1}) contendo $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 calcinado em diferentes temperaturas foi irradiado por 5 h com lâmpada de Hg de 250 W ou 80 W. Amostras foram coletadas e analisadas. Os resultados das análises de caracterização mostraram que o tratamento térmico ocasionou transformação de fase (anatase-rutilo) e redução da área superficial e da fotoatividade. Os catalisadores mais ativos foram o TiO_2 sem calcinar para a lâmpada de 250 W (91,4% de degradação) e TiO_2 calcinado a 200°C para a de 80 W (38,9% de degradação). Estes catalisadores foram empregados na degradação de efluente têxtil industrial, obtendo-se 73,6% e 61,2% de degradação para 250 W e 80 W, respectivamente. O sistema reacional foi capaz de quebrar os grupos cromóforos, no entanto, não foi capaz de quebrar a parte aromática do corante.

Palavras-chave: Intensidade Luminosa. Tratamento Térmico. Fotocatalise.

Área Temática: Tema 13 – Tecnologias limpas.

Abstract

The heterogeneous photocatalysis is an alternative method of textile effluents treatment and it is influenced by various operating parameters and characteristics of the catalyst. The objective of this study was to evaluate the influence of TiO_2 calcination temperature and light radiation in the reactive 5G dye degradation. 500 mL of dye solution (10 mg L^{-1}) containing 0.1 g L^{-1} TiO_2 calcined at different temperatures was irradiated with Hg lamp of 250 W or 80 W during 5 h. Samples were collected and analyzed. The results of characterization analysis showed that thermal treatment caused the phase transformation (anatase-rutile) and reduction in surface area and the photoactive. The most active catalysts were TiO_2 uncalcined to 250 W lamp (91.4% degradation) and TiO_2 calcined at 200°C to 80 W lamp (38.9% degradation). These catalysts were employed in the degradation of textile industrial effluent, resulting in 73.6% and 61.2% degradation to 250 W and 80 W lamps, respectively. The reaction system was able to break the chromophore groups, however, was unable to break the aromatic part of the dye.

Key words: Luminous Intensity. Thermal Treatment. Photocatalysis.

Theme Area: Theme 13 – Clean Technologies.



1 Introdução

As indústrias, de um modo geral, contribuem para a contaminação dos corpos hídricos. Em particular, as indústrias têxteis, que consomem grande volume de água, geram grande quantidade de efluentes, os quais apresentam carga orgânica tóxica, coloração característica e são resistentes à biodegradação (KRITIKOS et al., 2007).

Devido ao fato dos corantes, principalmente os reativos, serem facilmente detectáveis, mesmo em pequenas concentrações, o desenvolvimento de novos métodos de tratamento tornou-se necessário. Dentre os métodos alternativos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em particular a Fotocatálise Heterogênea, vêm sendo largamente estudados, pois visam mineralizar os poluentes, convertendo-os em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (PRADO, 2003).

O princípio da fotocatalise está na ativação de um semicondutor com radiação apropriada, formação do par e^-/h^+ , produção dos radicais hidroxilas e degradação da molécula orgânica. Assim existem vários parâmetros experimentais que influenciam significativamente o processo de degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos, dentre os quais pode-se citar: concentração inicial do efluente, massa de catalisador e incidência de radiação luminosa. Além destes parâmetros, as características do catalisador, como área superficial específica, tamanho de poros, fase cristalina e morfologia, também afetam a eficiência fotocatalítica e podem ser alteradas por tratamento térmico.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de calcinação do TiO_2 e da incidência da radiação luminosa na degradação de solução do corante azul reativo 5G e aplicar o melhor resultado na degradação de um efluente têxtil industrial.

2 Metodologia

Como fotocatalisador, foi utilizado o TiO_2 P25 da Degussa, o qual foi submetido a um processo de aglomeração, trituração, peneiramento (0,21 – 0,30 mm) e calcinação por 4 h a diferentes temperaturas (0, 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C). Estes materiais serão posteriormente denominados TiO_2 (SC), TiO_2 (200), TiO_2 (300), TiO_2 (400), TiO_2 (500), TiO_2 (600) e TiO_2 (700).

2.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por análise textural utilizando isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em equipamento QuantaChrome Nova 1200 e por difração de raios-X (DRX) em difratômetro Rigaku Miniflex usando radiação $\text{CuK}\alpha$, velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e intensidade de 2000 cps.

2.2 Atividade fotocatalítica

A unidade reacional era composta por um reator de vidro pirex, sistema de refrigeração (30°C) e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio (250 W ou 80 W da Empalux) sem a proteção de vidro, emitindo preferencialmente radiação UV em 365 nm. As lâmpadas apresentaram um fluxo luminoso de 12.500 lm (250 W) e de 3.800 lm (80 W), logo a eficiência luminosa destas lâmpadas era, respectivamente, de 50 e 47,5 lm.W^{-1} .

Os testes fotocatalíticos consistiram em irradiar 500 mL de solução sintética do corante azul reativo 5G (10 mg.L^{-1} e $\text{pH} = 7,1$) contendo 0,1 g.L^{-1} do catalisador durante 5 h. Em intervalos de 1h, amostras foram coletadas, filtradas e analisadas em espectrofotômetro Shimadzu Modelo UV-1800 a 600 nm.

O catalisador mais fotoativo foi empregado na degradação de um efluente têxtil industrial sob as mesmas condições operacionais. Este efluente foi coletado do tanque de



lavagem de uma indústria de tingimento de jeans da região noroeste do Paraná, sendo constituído basicamente do corante não fixado ao jeans, detergente e amaciante. O efluente apresentou um pH de 8,6 e turbidez de 6,85.

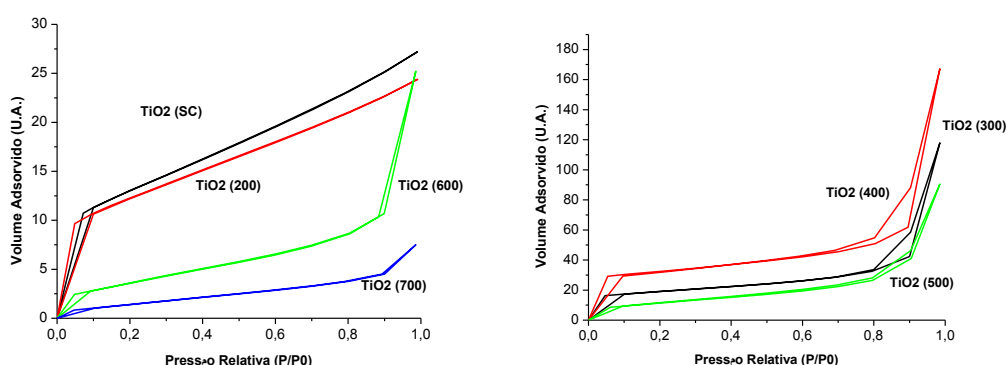
3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

A análise textural mostrou que os fotocatalisadores TiO_2 (SC) e TiO_2 (200) apresentam isotermas do tipo II, características de material não poroso, enquanto que os demais exibiram isotermas do tipo IV, características de material mesoporoso, como pode ser observado na Figura 1.

O tratamento térmico a 300, 400 e 500°C ocasionou o surgimento de mesoporos nos catalisadores (32, 33 e 24 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente), sendo a área de mesoporos calculada pelo método BJH. Já quando se trabalhou com temperaturas mais elevadas, o número de mesoporos diminuiu: 6 e 3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para TiO_2 (600) e TiO_2 (700), respectivamente. Em termos do volume adsorvido, o TiO_2 (400) mostrou maior adsorção e histerese, logo maior quantidade de poros, no entanto, esta característica não lhe conferiu maior atividade, como será visto posteriormente.

Figura 1 – Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 .



Todos os catalisadores apresentaram área superficial específica (calculada pelo método BET) próxima a $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com exceção dos materiais calcinados a 600°C ($14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e 700°C ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que tiveram suas áreas reduzidas significativamente. A mudança na estrutura porosa do TiO_2 é atribuída ao processo de sinterização e/ou transformação de fase que ocorre durante o tratamento térmico (PATIL et al., 2001).

Outra característica alterada pelo processo de calcinação foi o diâmetro médio de poros, que passou de 198 Å para o TiO_2 (300) para 82 Å para o TiO_2 (700). Na Figura 2 pode-se observar a distribuição do tamanho de poros dos catalisadores. TiO_2 (600) e TiO_2 (700) apresentaram uma distribuição mais larga, enquanto que os demais apresentaram uma distribuição mais estreita.

A análise dos difratogramas com o banco de dados JCPDS permitiu identificar as fases cristalinas presentes nas amostras dos catalisadores, conforme apresentado na Figura 3. Verificou-se que os materiais calcinados até 400°C apresentaram praticamente a mesma composição (83% da fase anatase e 17% da fase rutilo). A fração de anatase diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, sendo de 76% para o TiO_2 (500) e de 11% para o TiO_2 (600). Já quando o TiO_2 foi calcinado a 700°C, este apresentou 100% de rutilo, evidenciando a transformação de fase entre 600 e 700°C. Resultado que corrobora os de Kim et al., 2002.



Figura 2 – Distribuição do tamanho de poros.

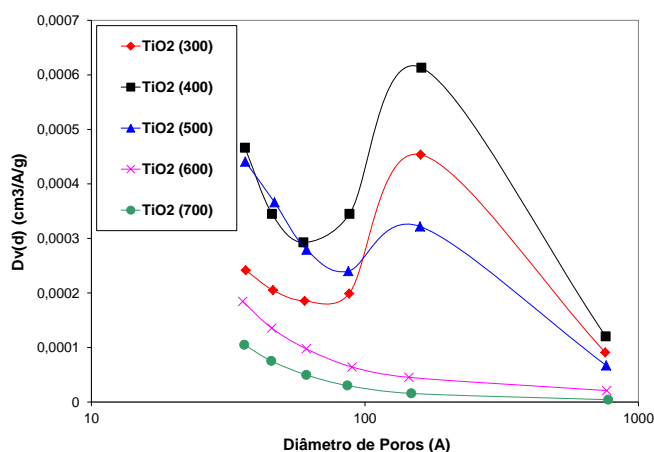
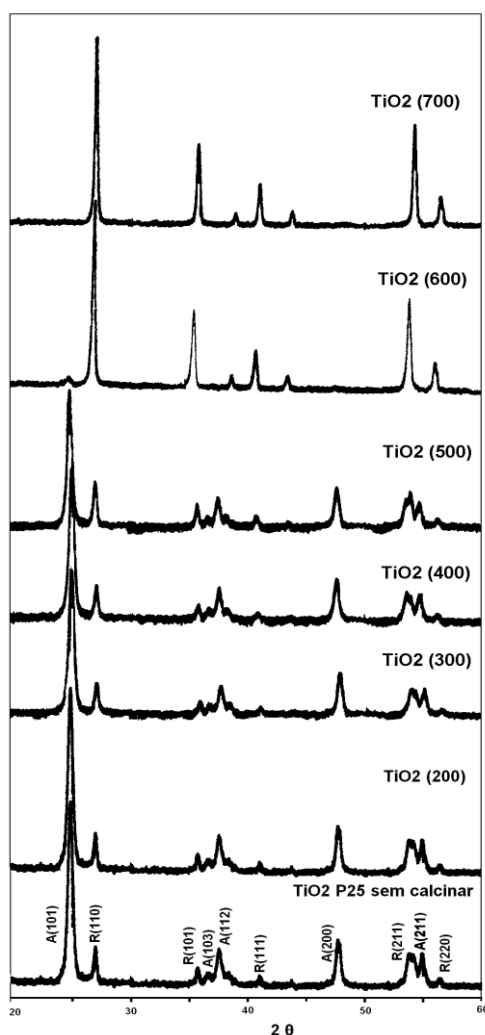


Figura 3 – Difratomogramas do TiO₂ calcinado em diferentes temperaturas.



3.2 Degradação fotocatalítica do corante 5G

Os resultados de degradação e do ajuste cinético obtidos empregando as duas lâmpadas (250 W e 80 W) encontram-se na Tabela 1 e Figura 4.

A fotólise, teste realizado sem a presença de catalisador, praticamente não degradou a solução de corante.



Avaliando os experimentos realizados com a lâmpada de 250 W, verificou-se que o TiO_2 (SC) foi o catalisador que apresentou a maior fotoatividade, uma pequena massa de catalisador degradou 91,4% da solução sintética de corante de 10 mg.L^{-1} em 5 h de reação. Os materiais calcinados entre 200 e 500°C apresentaram praticamente a mesma atividade. Enquanto que o TiO_2 (700) foi o menos eficiente. Estes resultados estão relacionados com as características dos catalisadores, os que apresentaram a mesma área superficial específica e a mesma fração da fase cristalina anatase tiveram praticamente a mesma eficiência.

O melhor resultado do TiO_2 (SC) pode ser explicado pela estrutura anatase e grupos hidroxilas adsorvidos em sua superfície. Segundo Yang et al. (2002), estes seriam os dois aspectos relevantes para a fotocatalise, pois um aumento no teor de rutilo resulta num decréscimo da água e grupos hidroxilas adsorvidos na superfície, os quais são responsáveis pela produção dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes.

Tabela 1 – Resultados da degradação fotocatalítica e do ajuste cinético.

Catalisador	Degradação (%)		250 W		80 W	
	250 W	80 W	$k_{\text{ap}} (\text{h}^{-1})$	R^2	$k_{\text{ap}} (\text{h}^{-1})$	R^2
-	5,0	2,0	-	-	-	-
TiO_2 (SC)	91,4	31,8	0,448	0,9724	0,083	0,9566
TiO_2 (200)	84,8	38,9	0,342	0,9715	0,094	0,9611
TiO_2 (300)	88,9	32,9	0,427	0,9966	0,073	0,9750
TiO_2 (400)	87,4	32,9	0,398	0,9948	0,073	0,9520
TiO_2 (500)	84,7	28,9	0,352	0,9845	0,079	0,9276
TiO_2 (600)	82,9	24,5	0,360	0,9943	0,057	0,9916
TiO_2 (700)	77,4	12,5	0,290	0,9939	a	-

a – não foi possível realizar o ajuste cinético.

Quando a intensidade luminosa do sistema reacional foi reduzida (lâmpada de 80 W), foi o TiO_2 (200) que apresentou a maior degradação (38,9%), diferentemente dos resultados obtidos com a lâmpada de 250 W, e acima de 400°C , a eficiência fotocatalítica foi reduzindo com o aumento da temperatura de calcinação, repetindo o comportamento anteriormente observado.

Há um efeito sinérgico diferenciado entre a intensidade luminosa e o catalisador, embora as lâmpadas apresentem eficiência luminosa próxima e os catalisadores apresentem características texturais e estruturais próximas.

A redução da intensidade luminosa ocasionou redução na eficiência fotocatalítica, pois com a redução da potência da lâmpada menos fótons foram emitidos para a solução, reduzindo assim o número de partículas de catalisador ativadas, logo produzindo menos radicais hidroxilas.

Segundo Chen e Ray (1998), apud Cesconetto Neto (2002), a velocidade de reação aumenta com a raiz quadrada da intensidade luminosa para grandes níveis de intensidade quando a transferência de massa não é relevante. Para baixos níveis de iluminação, a velocidade é de primeira ordem em relação à intensidade. Incrementos na iluminação resultam em um incremento volumétrico na velocidade de reação, até que um limite na transferência de massa seja encontrado. Entretanto, a transição destes pontos pode variar para sistemas fotônicos diferentes.

O ajuste cinético (Figura 4 e Tabela 1) foi obtido empregando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo descreve matematicamente as cinéticas observadas para a fotoxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas e neste tipo de reação, para baixas concentrações do poluente, a velocidade da reação aumenta linearmente com a concentração e para altas concentrações do poluente, a velocidade da reação é independente da concentração (ALMQUIST e BISWAS, 2001). Esta equação modela um mecanismo de reação em que



coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Matematicamente, ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (1)$$

sendo r a taxa de reação de oxidação, C a concentração dos compostos orgânicos, k a constante de velocidade da reação e K o coeficiente de adsorção.

Dependendo da concentração inicial, a reação pode ser de ordem zero ou de pseudo-primeira ordem. Analisando os dados experimentais, verificou-se que estes se ajustam a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Como a concentração inicial é baixa ($< 50 \text{ mg.L}^{-1}$), o segundo termo do denominador ($K.C$) é muito menor que o primeiro termo (1), podendo ser desprezado, e a taxa torna-se de primeira ordem aparente:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k.K.C = k_{ap}.C \quad (2)$$

sendo k_{ap} a constante de velocidade aparente da reação de pseudo-primeira ordem.

Integrando, tem-se:

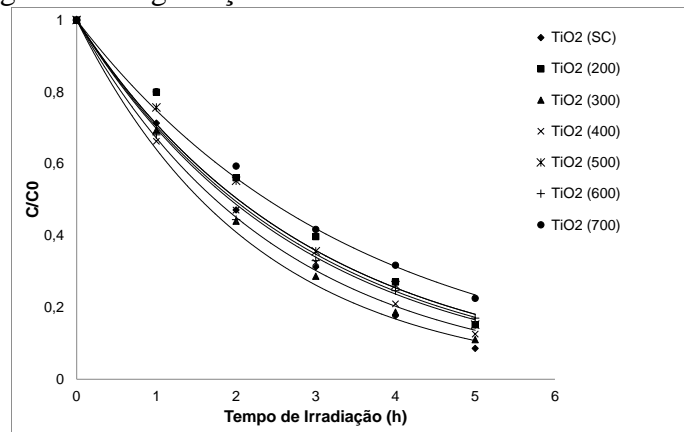
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}.t \quad (3)$$

ou na forma exponencial:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{ap}.t} \quad (4)$$

As constantes específicas de velocidade, calculadas pela equação 4, encontram-se na Tabela 1. O TiO_2 (SC) apresentou a maior constante de velocidade ($0,448 \text{ h}^{-1}$) para lâmpada de 250 W, já para 80 W, foi o TiO_2 (200) o mais eficiente ($0,094 \text{ h}^{-1}$). Em média, as constantes obtidas para a potência maior são 5 vezes maior que as obtidas para 80 W.

Figura 4 – Degradação fotocatalítica do corante reativo 5G.



3.3 Degradação fotocatalítica de efluente têxtil industrial

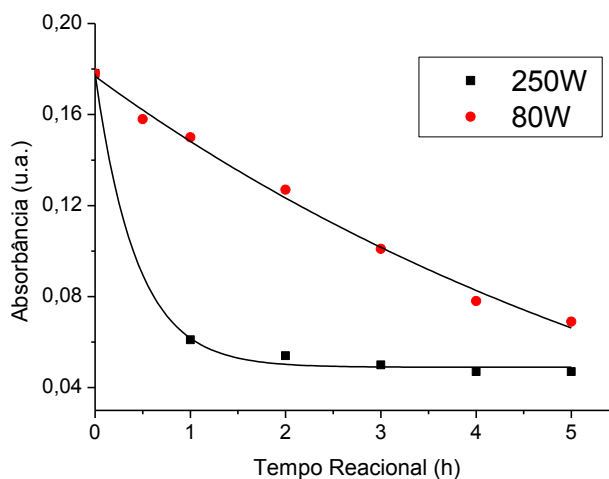
Após avaliar quais os catalisadores mais ativos (TiO_2 (SC) para a lâmpada de 250 W e TiO_2 (200) para a lâmpada de 80 W), estes foram empregados na degradação de um efluente têxtil industrial.

A Figura 5 apresenta o perfil de degradação do efluente têxtil industrial para as duas lâmpadas. Verificou-se que em ambos os casos, o perfil de degradação segue cinética de pseudo-primeira ordem (equação 4). Para a lâmpada de 250 W, a constante específica de velocidade foi de $2,315 \text{ h}^{-1}$, valor superior ao apresentado para a 80 W ($0,137 \text{ h}^{-1}$). A degradação sob radiação de 250 W foi de 73,6%, no entanto deve-se ressaltar que 89,3% deste



valor foi conseguido na primeira hora de tratamento (degradação de 65,7%).

Figura 5 – Degradação do efluente têxtil industrial.



Essa maior velocidade de reação na primeira hora de tratamento fotocatalítico do efluente têxtil industrial em comparação com o efluente sintético pode ser devido à presença do detergente e amaciante, que facilitou a produção de radicais hidroxilas, ou ainda à interação eletrostrática entre o efluente com pH de 8,6 e a superfície do TiO_2 (SC) que apresentou um ponto de carga nula de 3,5 (FERNANDES-MACHADO e SANTANA, 2005), aliada ainda à maior incidência de fótons da lâmpada de 250 W, no entanto a eficiência do processo com o efluente sintético foi maior.

Reduzindo a intensidade luminosa houve uma redução na eficiência do processo fotocatalítico, no entanto se sobressaindo à degradação do efluente sintético. Para a lâmpada de 80 W, a degradação foi de 61,2% em 5h.

A redução da absorbância a 600 nm indica que houve descoloração do efluente, isto é, degradação dos grupos cromóforos responsáveis pela coloração característica do corante azul reativo. No entanto a 315 nm, a degradação foi menor (25,2% para 250 W e 15,3% para 80 W) indicando que não foi possível a quebra total da parte aromática do corante.

4 Conclusão

As análises de caracterização dos catalisadores mostraram que o tratamento térmico influenciou significativamente as propriedades texturais, estruturais e morfológicas dos catalisadores, principalmente com temperaturas acima de 500°C , provocando redução da área superficial específica e do tamanho de poros e mudança de fase (anatase se transformando em rutilo).

Os resultados dos testes fotocatalíticos evidenciaram que quanto maior a intensidade luminosa maior a taxa de degradação e que o tratamento térmico reduziu a eficiência dos fotocatalisadores. Os materiais que apresentaram maior atividade foram o TiO_2 sem calcina para a lâmpada de 250 W e TiO_2 calcinado a 200°C para a de 80 W.

Aplicando estes materiais na degradação de um efluente têxtil industrial observou-se uma descoloração mais rápida (praticamente 65,7% só na primeira hora), no entanto, a eficiência do processo com o efluente sintético foi maior. Portanto, pode-se otimizar um processo fotocatalítico trabalhando nas melhores condições operacionais. Neste caso, irradiando o TiO_2 sem calcinar com uma lâmpada de 250 W.



5 Referências

ALMQUIST, C. B.; BISWAS, P. “*The Photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effect on product formation and selectivity*”. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, 2001, pg. 259-271.

CESCONETTO NETO, G. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. 2002. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos/UFSC, Florianópolis-SC, Brasil, 2002.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; SANTANA, V.S. “*Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25*”. **Catalysis Today**, v. 17-108, 2005, pg. 595-601.

KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. “*Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*”, **Materials Letters**, v. 57, 2002, pg. 355-360.

KRITIKOS, D. E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D. “*Photocatalytic degradation of reactive Black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation*”. **Water Research**, v. 41, n. 10, 2007, pg. 2236-2246.

PATIL, A.J.; SHINDE, M.H.; POTDAR, H.S.; DESHPANDE, S.B.; SAINKAR, S.R.; MAYADEVI, S.; DATE, S.K. “*Chemical synthesis of titania (TiO₂) via mixed precursor route for membrane applications*”. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, n. 1-3, 2001, pg. 7-16.

PRADO, A. G. S. “*Química verde, os desafios da química no novo milênio*”. **Química Nova**, v. 26, 2003, pg. 738-744.

YANG, J.; LI, D.; WANG, X.; YANG, X.; LU, L. “*Synthesis and microstructural control of nanocrystalline titania powders via a stearic acid method*”. **Materials Science and Engineering**, v. A328, 2002, pg. 108-112.