

II-405 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RODAMINA-B UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Maurício Knack de Almeida⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela UNISC. Mestrando em Tecnologia Ambiental - UNISC.

Adriane Lawisch Rodriguez⁽²⁾

Doutora em Engenharia/TUBerlin-Alemanha; Professora do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias e do PPGTA-UNISC.

Carlos Perez Bergmann⁽³⁾

Graduado Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul e doutorado em Engenharia - Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Alemanha.

Daniela Lupinacci Villanova⁽⁴⁾

Graduação em Engenharia Mecânica pela UFRGS, mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela UFRGS e doutorado em Ciências dos Materiais pela UFRGS. Pós-doutorado em materiais nanoestruturados pela UFRGS. Atualmente é servidor do Instituto Federal do Rio Grande do Sul - IFRS - Campus Farroupilha.

Tiago Bender Wermuth⁽⁵⁾

Graduando em Engenharia Ambiental pela UNISC. Bolsista FAPERGS PROBIC.

Endereço⁽¹⁾: Rua Gonçalves Ledo, 133. Ap. 801. Santo Inácio. Santa Cruz do Sul - RS - CEP: 96820-620 - Brasil - Tel: (51) 9197-6452 - e-mail: mk_almeida@hotmail.com

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO₂) destaca-se como um material de excelente atividade fotocatalítica, possuindo aplicações na área de tratamento de efluentes. O processo de tingimento de ágatas gera efluente contendo corante Rodamina B, com propriedades nocivas a saúde e ao meio ambiente. Neste trabalho foram testadas distintas rotas de síntese de TiO₂, sendo testada sua aplicação na fotocatálise através da degradação da molécula teste Rodamina B. Os materiais sintetizados foram caracterizados através de análise termodiferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG), difração de raio-x (DRX), método BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV). As variáveis investigadas foram: tipos de catalisador (Sol Gel, Pechini, Fibra e comercial P25 da Degussa), concentração catalisador (0,5 g.L⁻¹ e 2 g.L⁻¹) de concentração de Rodamina B (5 mg.L⁻¹ e 10 mg.L⁻¹) e potência de radiação UV (32W e 48W). Foi utilizado um reator com volume de 200mL, onde os parâmetros utilizadas para mensurar a eficiência dos tratamentos foram absorvância e ensaios de ecotoxicidade para as soluções pré e pós tratada. Os resultados revelaram que o efluente bruto se apresentava altamente tóxico. Todos os valores apresentaram que o efluente tratado não possuía mais toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: Rodamina B, fotocatálise heterogênea, dióxido de titânio.

INTRODUÇÃO

Segundo Senger (2005), dentre as etapas pelas quais a pedra bruta passa, a que mais polui é a do tingimento, pois essa pode alterar a cor da água (turbidez), mudar seu pH natural, alterar a sua condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nutrientes solubilizados (nitrogênio e fósforo por exemplo) além de contaminar ou poluir a água com metais pesados.

A indústria da ágata, em particular na etapa de tingimento, utiliza elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais contêm moléculas corantes complexas, como o corante Rodamina-B.

De acordo com Salgado et al (2009), a poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um grave problema social e ambiental. Os efluentes

produzidos, freqüentemente contêm poluentes tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento (coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica etc.).

Neste trabalho, buscou-se aliar duas áreas do conhecimento, desenvolvimento de materiais e tecnologia de tratamento de águas residuárias. Desta forma, em uma rede de cooperação entra UNISC (Universidade de Santa Cruz do Sul) e UFRGS (Universidade do Rio Grande do Sul), desenvolveu-se o material de estudo, no caso dióxido de titânio, por diferentes rotas de síntese e caracterizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS e avaliou-se sua eficiência material em um reator fotocatalítico, com radiação UV e TiO₂ suspenso na degradação do corante Rodamina B, utilizando diferentes configurações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e substâncias utilizados neste trabalho:

- Álcool Isopropílico P.A. (Isopropanol) (99,5%) - NUCLEAR
- Ácido Cítrico Anidro P.A. - A.C.S. (99,5%) - SYNTH
- TiO₂ P25 - DEGUSSA
- Isopropóxido de titânio IV (98%) - SIGMA-ALDRICH
- Corante Rodamina-B P.A. - NUCLEAR

As amostras de titânia foram sintetizadas por três rotas diferentes: pelos métodos Sol-gel, Pechini e eletrospinning, utilizando o precursor isopropóxido de titânio (IV). As amostras obtidas foram levadas à mufla, e aquecidas com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min, até alcançar a temperatura de 400°C, permanecendo neste patamar por 3 horas. Após calcinadas, foram retiradas e moídas em almofariz de porcelana com pistilo, e levadas novamente à mufla, desta vez aquecidas com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min, até alcançar a temperatura de 600°C, permanecendo por 3 horas neste patamar. A amostra obtida pelo processo eletrospinning foi submetida a um tratamento térmico em forno tipo mufla a temperatura de patamar de 700°C por um período de 3 horas, com taxa de aquecimento de 1,4°C/min., segundo modelos propostos na literatura.

Caracterização do Nanomaterial

Foram realizadas as seguintes análises para caracterização do dióxido de titânio nanoestruturado:

- Cristalinidade - Difração de raios-X (DRX)
- Análise Termogravimétrica (ATG)
- Análise Termodiferencial (ATD)
- Morfologia - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Método BET

Reator Fotocatalítico

Os ensaios para avaliação da eficiência fotocatalítica foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental da UNISC (Universidade de Santa Cruz do Sul). O reator por batelada (Figura 1) foi utilizado um Becker com 200 mL de água destilada, variando a adição do corante Rodamina-B, de modo a se obter diferentes concentrações (5 mg/L e 10 mg/L). Testou-se a eficiência fotocatalítica dos nanopós desenvolvidos através de ensaios em um agitador magnético sob irradiação de lâmpadas UV. Foi observado a influência da radiação sob distintas ralações de potência (32 W e 48 W).

**Figura 1: Reator por batelada**

Os nanopós de titânia desenvolvidos no LACER (Laboratório de Cerâmicas) da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) foram submetidos a ensaios no reator fotocatalítico montado na UNISC. As concentrações do nanopó em suspensão foram 0,5 g/L e 2 g/L. Foram coletadas amostras nos seguintes períodos: 0, 2h, 4h, 6h e 8 horas, totalizando 5 coletas, as quais foram encaminhadas a um espectrofotômetro para avaliar o descolorimento da solução e posteriormente, a degradação de seus compostos.

Ensaio de ecotoxicidade

Os organismos teste *Daphnia magna* foram testados a nível de sensibilidade, tendo o dicromato de potássio como a substância de referência. A sensibilidade de *Daphnia magna* ao dicromato de potássio é conhecida, sendo que para validar os testes a CE(I)50 24h (Concentração Efetiva Inicial Mediana – concentração da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo a 50% dos organismos em 24h, nas condições de ensaio) deve ser de 0,9 a 2,0 mg/L de dicromato de potássio.

O organismo foi selecionado para esta pesquisa por ser amplamente conhecido, facilmente cultivado e mantido em laboratório e ter reprodução freqüente. O organismo teste (figura 1) foi cultivado no Laboratório de Limnologia da UNISC de acordo com as normas ISO 6341 (1989) e DIN 38412 (1989), visando à obtenção de neonatos (organismos de 2 à 26h de vida).

Os testes ecotoxicológicos foram realizados expondo os organismos jovens a diferentes concentrações da amostra, por 48h. Baseado na imobilidade dos organismos testados, calculou-se a porcentagem de mortalidade por concentração e estimou-se a CE(I)50 48h (Concentração Efetiva Inicial Mediana – concentração da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo a 50% dos organismos em 48h, nas condições de ensaio). A CE(I)50 48h foi calculada utilizando-se os métodos estatísticos Probit Method para dados paramétricos e Trimmed Spearman-Kärber Method para dados não paramétricos.

RESULTADOS

Após os materiais serem calcinados, foram realizadas as análises de difração de raios-X dos mesmos. Obteve-se o difratograma (Figura 2) de cada material a intensidade cada vez maior de picos da fase rutilo. No difratograma pelo método sol-gel, se observam as fases anatase e rutilo na proporção 3:1, enquanto que no difratograma pelo método Pechini, apresenta 100% anatase. Estas proporções de anatase e rutilo distinguem-se, variando também sua capacidade fotocatalítica.

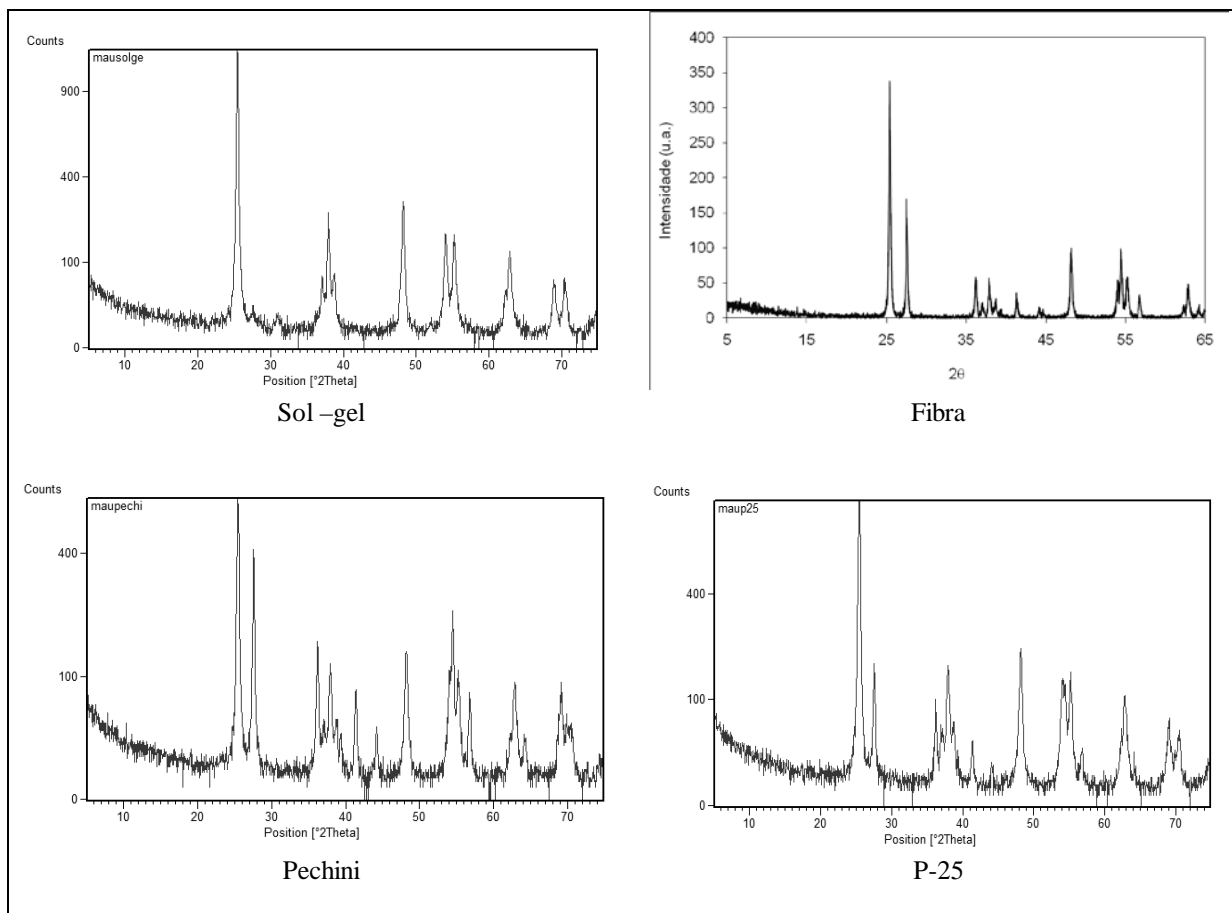


Figura 2: Difratoograma de raio-x do TiO_2 (P-25)

Nas análises termodiferenciais e análises termogravimétricas (Figuras 3 e 4) observa-se um comportamento da curva como esperado, apresentando duas etapas de decomposição térmica. Houve uma zona endógena até os 100°C , devido à perda de água do material. Após, verifica-se um pico à 400°C devido à queima de matéria orgânica. A partir de então, inicia-se a formação do óxido, e alterações no cristal.

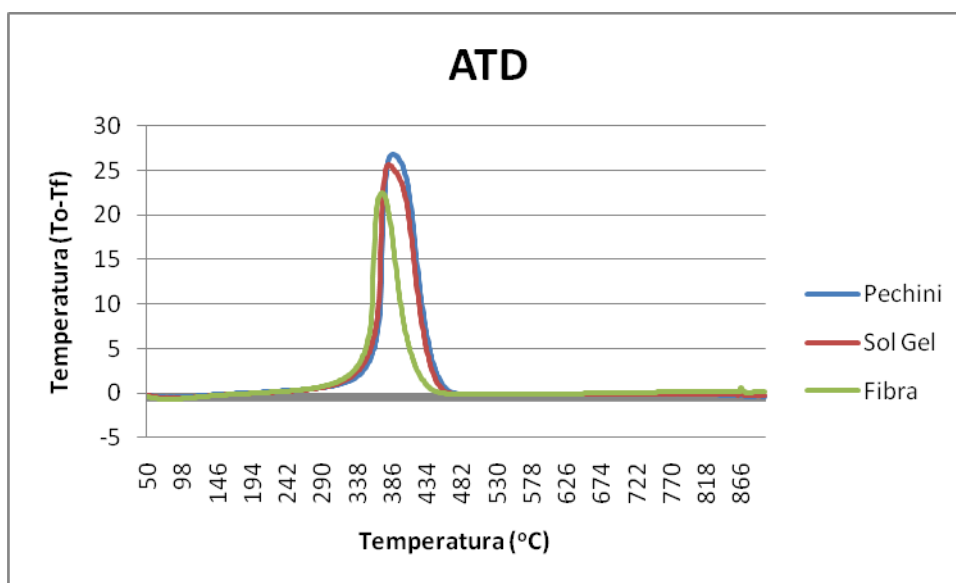


Figura 3: Análise Termodiferencial

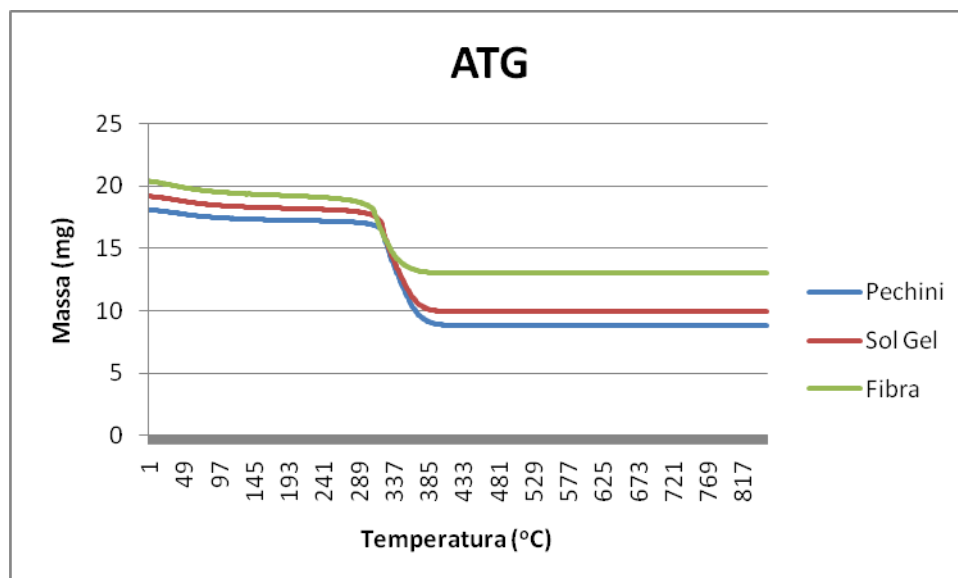


Figura 4: Análise Termogravimétrica

Nas figuras 5, 6, 7 e 8, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se visualizar as micrografias dos materiais de TiO_2 , sob aumento 1000 x. As imagens apresentam grandes diferenças morfológicas entre as distintas rotas de sínteses. O material obtido pelos métodos sol-gel e eletrospinning apresentam tamanhos em escala nanométrica bem definidas, enquanto que pelo método Pechini o tamanho de partícula constatado está em escala micrométrica, demonstrando a relação do tamanho de partícula com a capacidade fotocatalítica.

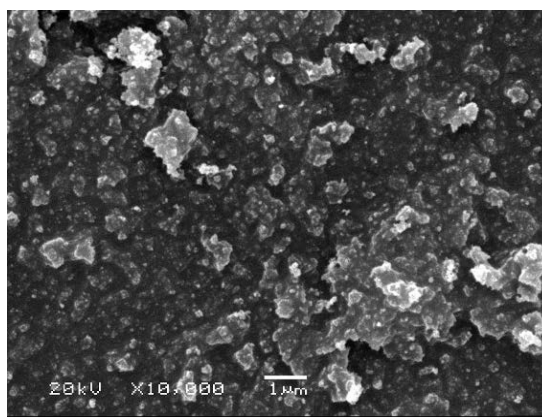


Figura 5: P25 Degussa (10000 X)

A imagem do MEV das amostras obtidas pelo método Sol Gel (Figura 6) apresenta partículas esféricas agrupadas. O diâmetro médio dessas partículas apresenta menos de 1 μm , encontrando-se em escala nanométrica.

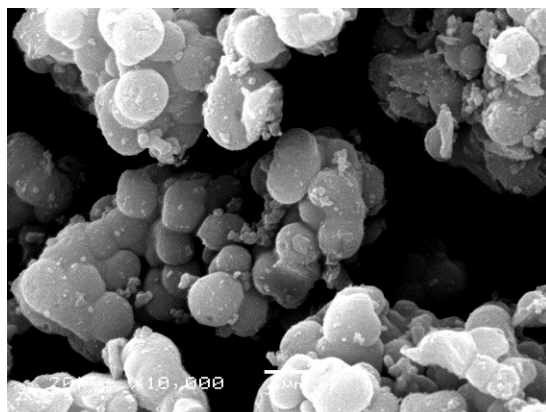


Figura 6: Sol-gel (10000 X)

Na imagem por MEV, das fibras (Figura 7) pode-se observar uma morfologia uniforme, com comprimento das fibras variando entre 10 e 100 μm e com diâmetro médio menor que 1 μm . Morfologia encontrada na literatura como típica, oriunda do processo de eletrospinning.

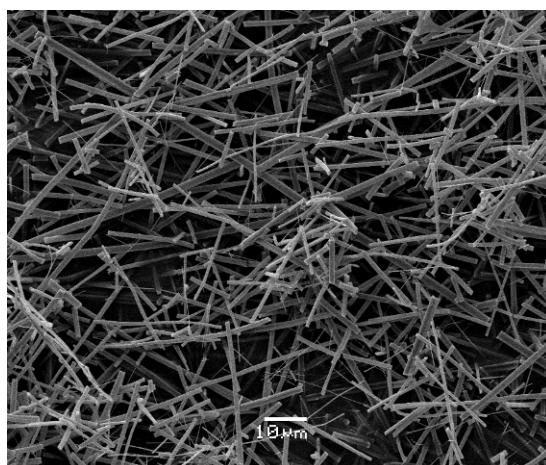


Figura 7: Eletrospinning (10000 X)

A Figura 8 mostra micrografias obtidas pelo MEV de amostras obtidas pelo método Pechini com distribuição de aglomerados. Pode-se observar uma distribuição bastante heterogênea de aglomerados. Estes aglomerados com tamanho médio de 10 μm teriam características de aglomerados duros. Porém, de acordo com Costa (2006), observou-se que os aglomerados de TiO_2 obtidos pelo método Pechini são formados por forças fracas de Van der Waals, ou seja, são facilmente desaglomerados em almofariz de ágata e passados na malha 200 (74 μm), podendo diminuir o tamanho dos aglomerados.

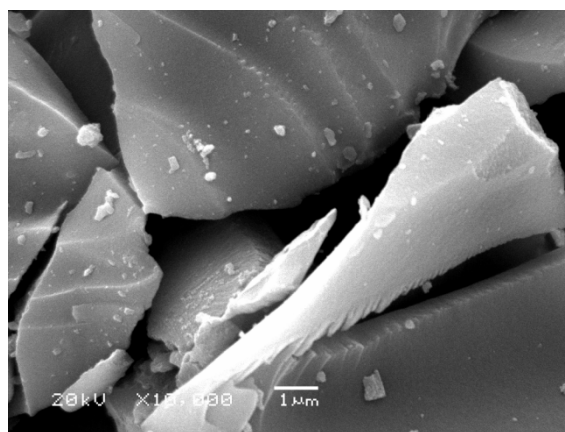


Figura 8: Pechini (10000 X)

A Tabela 1 mostra o valor de área superficial, tamanho de partículas, volume de poro e tamanho médio de poro, calculado a partir de análise pelo método BET.

Tabela 1: Características dos materiais pelo Método BET

Método	Área superficial single point (m ² /g)	Área superficial multi point (m ² /g)	Volume de poro total (cc/g)	Tamanho médio de poro (nm)
P25	57,1945	61,463	0,1073	3,49109
Sol gel	26,0110	27,116	0,08542	6,30060
Pechini	17,4265	19,179	0,04544	4,73819
Fibra	51, 6699	70,888	0,09099	2,56719

Entre as amostras, P25 apresentou a maior área superficial com 57 m²/g seguido pela Fibra (51 m²/g), enquanto que as amostras de Sol Gel apresentaram valores relativamente menores, 26 m²/g e 17 m²/g. Entre as amostras, Sol Gel apresentou maior tamanho médio de poro.

Após caracterizados os materiais, obtidos pelas diferentes sínteses, os mesmos tiveram testadas as respectivas eficiência de fotocatalise. Os ensaios realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental da UNISC obtiveram os seguintes resultados de eficiência fotocatalítica, como pode ser observado nas Tabelas 6 e 7. Pode-se verificar a alta taxa de eficiência do nanopó em suspensão obtido pelo método sol-gel aplicada à fotocatalise, mesmo quando comparado ao dióxido de titânio comercial P-25 da Degussa. Quando comparado com a fibra e com pó obtido pelo método Pechini, seu rendimento foi muito superior. Pechini foi o qual se apresentou com menor rendimento entre os métodos comparados.

As tabelas 2 e 3 apresentam as diferentes eficiências de fotocatalise (em percentil) para todas as variantes estudadas. Dentre todas, se destacam as reações com P-25 e sol gel com seguintes configurações: Concentração de dióxido de titânio = 2 g/L; 48 Watts de potência; concentração de Rodamina-B = 5 mg/L o qual se obteve eficiência de 92,92% para P-25 e 95,94% para sol gel; Concentração de dióxido de titânio = 2 g/L; 48 Watts de potência; concentração de Rodamina-B = 10 mg/L o qual se obteve eficiência de 80,05% para P-25 e 95,04% para sol gel.

Tabela 2: Concentrações de dióxido de titânio = 0,5 g/L.

	P-25	Sol-Gel	Pechini	Fibra	Apenas UV
5 mg/L de Rodamina-B 32 Watts	80,91 %	71,06 %	7,77 %	23,54 %	0 %
10 mg/L de Rodamina-B 32 Watts	39,29 %	39,79 %	14,87 %	31,02 %	0 %
5 mg/L de Rodamina-B 48 Watts	86,40 %	88,72 %	12,81 %	35, 42 %	0 %
10 mg/L de Rodamina-B 48 Watts	41,98 %	43,46 %	7,05 %	3,07 %	0 %

Tabela 3: Concentrações de dióxido de titânio = 2 g/L

	P-25	Sol-Gel	Pechini	Fibra	Apenas UV
5 mg/L de Rodamina-B 32 Watts	85,74 %	91,05 %	16,50 %	39,65 %	0 %
10 mg/L de Rodamina-B 32 Watts	50,07 %	63,26 %	10,88 %	6,71 %	0 %
5 mg/L de Rodamina-B 48 Watts	92,92 %	96,94 %	11,96 %	45,78 %	0 %
10 mg/L de Rodamina-B 48 Watts	80,05 %	95,04 %	28,13 %	21,08 %	0 %

Testes de ecotoxicidade

Para avaliar os efeitos de degradação do corante Rodamina-B, ou seja, a detoxificação do efluente foram selecionados dentre as amostras, as que apresentaram melhor desempenho. Primeiro foi feita a análise ecotoxicológica da solução bruta, de acordo com a escala de toxicidade relativa para EC₅₀ 48h (%) com *Daphnia magna* (Tabela 4), sob as duas concentrações de Rodamina-B (5 mg/L e 10 mg/L). Então comparadas com as amostras tratadas com o catalisador desenvolvido pelos métodos Sol-gel e P25, com as mesmas concentrações de corante do efluente bruto para comparar. Os valores de potência de energia luminosa e concentração de TiO₂ foram os mesmos, respectivamente 48 Watts e 2 g/L.

Tabela 4: Escala de toxicidade relativa para EC₅₀ 48h (%) com *Daphnia magna*

Percentil	CE (I)50	Toxicidade
25°	<25%	Extremamente Tóxica
50°	25-50%	Altamente Tóxica
75°	50-75%	Medianamente Tóxica
-	>75%	Pouco Tóxica

Fonte: Lobo *et al.* (2006).

Os resultados revelaram que o efluente bruto se apresentava altamente tóxico, como pode ser verificado na Tabela 5.

Tabela 5: Toxicidade relativa para EC₅₀ 48h (%) com *Daphnia magna*

Concentração de Rodamina-B (g.L⁻¹)	Escala de toxicidade relativa (EC₅₀)
0,5	47.88
1	42.04

Todos os valores apresentaram que o efluente tratado, tanto com sol-gel quanto P-25 não possuíam mais toxicidade.

CONCLUSÕES

Ao término dos trabalhos, foi possível visualizar os objetivos alcançados. Obteve-se a titânia por diferentes rotas, caracterizando os materiais por diferentes métodos, os quais possibilitaram comparar e discutir a relação entre as distintas sínteses e suas respectivas capacidades fotocatalíticas.

As análises por difração de raio-X, análises termodiferenciais, análises termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura e pelo método BET forneceram dados para discutir a eficiência de cada material. A fotocatalise heterogênea mostrou-se boa alternativa no tratamento contaminantes não biodegradáveis, pelo menos de acordo com a molécula teste Rodamina-B. Se mostra uma boa alternativa devido à incapacidade dos tratamentos convencionais para efluentes com características recalcitrantes.

Considerando que a eficiência do tratamento depende da origem do efluente, do contaminante, suas concentrações e custos, através da análise de comportamento do dióxido de titânio na fotocatalise heterogênea utilizando Rodamina-B pode-se ter uma base de comportamento de degradação para outros compostos.

No caso deste trabalho, verificou-se não apenas a alteração de cor, mas também sua toxicidade através de ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna*, os quais demonstraram que, diferente de muitos métodos de tratamento, passou de altamente tóxica para atóxica. Deste modo, a fotocatalise heterogênea pode ser considerada como um método limpo para o tratamento de uma grande variedade de poluentes, já que os compostos são mineralizados sem haver a formação de subprodutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES JR. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3 (2007)14-19. Universidade Federal de Campina Grande.
2. LOBO, E. A.; RATHKE, F. S.; BRENTANO, D. M. Ecotoxicologia aplicada: o caso dos produtores de tabaco na bacia hidrográfica do Rio Pardinho, RS, Brasil. p. 41-68. In: ETGES, V. E.; FERREIRA, M. A. F. A produção do tabaco: impacto no ecossistema e na saúde humana na região de Santa Cruz do Sul/RS. Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 2006. 248p.
3. SALGADO, B. C. B. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via Processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, 14, 1, 1-8, 2008.
4. SENGER, A. M. Tratamento de Efluente das Indústrias De Beneficiamento De Pedras Preciosas, Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 2005.