

III-429 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA TiO₂/H₂O₂/UV: COMPARAÇÃO ENTRE AS FORMAS RUTILO E ANATASE

Maria Marcella Medeiros Melo⁽¹⁾

Camila de Almeida Porto

Graduandas em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba.

Elisângela Maria Rodrigues Rocha

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Eng. Civil/Geotecnia Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Doutora em Eng. Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professora do Depto. Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Membro Efetivo do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM/ UFPB), área de concentração em saneamento ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Av. Pombal, 1.529 - Manaíra – João Pessoa - PB - CEP: 58038-242 - Brasil - Tel: +55 (83) 3506-8744 - e-mail: mariamarcellah@hotmail.com

RESUMO

A fotocatalise heterogênea possui diversas aplicações no que se refere à degradação de contaminantes. A literatura afirma que o TiO₂ na forma rutilo é inativa para fotodegradação de compostos orgânicos, enquanto a forma anatase tem demonstrado ser mais ativa devido à sua alta fotoatividade. Nesse estudo de caso, o TiO₂ nas formas rutilo e anatase foi utilizado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. A avaliação da eficiência do tratamento proposto foi baseada no planejamento fatorial 2² (para a forma rutilo) e 2³ (para a forma anatase) tendo como variáveis-resposta o percentual de remoção de matéria orgânica, em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a redução da cor do lixiviado, através de varredura da absorbância em vários comprimentos de onda. A maior redução de DQO alcançada com o dióxido de titânio na forma rutilo foi de 49,45% com uma concentração de 0,05g/L e pH 5. Para a forma anatase não houve resultados positivos no que diz respeito à eficiência na remoção da DQO. No que se refere a cor, o teste com TiO₂ na forma anatase mostrou uma redução de quase 19% para algumas amostras (3 e 4), entretanto que para os testes envolvendo a forma rutilo, não houve redução significativa de cor em nenhuma amostra. Este resultado é contrário ao encontrado na literatura, que afirma que a forma anatase mostra-se mais eficiente para a degradação de compostos orgânicos.

PALAVRAS-CHAVE: TiO₂, POA, Lixiviado, Fotocatálise Heterogênea.

INTRODUÇÃO

Lixiviados de aterro sanitário são líquidos de complexa composição e difícil degradação. Suas características são diversificadas e dependem de condições climáticas, operacionais e do tipo lixo disposto no aterro. O lançamento inadequado do lixiviado com elevada carga poluidora, sem tratamento adequado, pode desencadear na poluição de águas subterrâneas e superficiais. Processos biológicos são comumente utilizados em sistemas de tratamento de lixiviado, devido principalmente ao seu baixo custo, simplicidade operacional e alta eficiência na remoção de matéria orgânica biodegradável (Li et al., 2010). Entretanto, compostos orgânicos recalcitrantes são resistentes ao tratamento biológico e assim, processos complementares se fazem necessários para remover essas substâncias e aumentem a biodegradabilidade do lixiviado.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) se destacam como uma alternativa eficiente e são utilizados no mundo inteiro no tratamento de efluentes recalcitrantes e elevada carga orgânica. Nagel-Hassemmer *et al* (2012) afirmam que os POAs são caracterizados pela geração de radicais oxidantes altamente reativos em solução aquosa, em particular o radical hidroxila ([•]OH). Em função de seu elevado poder oxidante (E_o= 2,8 V), o radical hidroxila é extremamente reativo, o que faz com que reaja rápida e indiscriminadamente com inúmeros substratos orgânicos, promovendo a sua completa degradação ou transformando-os em produtos de maior degradação biológica (Brito *et al.*, 2010).

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea se caracteriza como uma tecnologia promissora e que possui aplicações diversas, principalmente no que diz respeito à degradação de contaminantes. O princípio da

fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas denominada “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, lacunas estas que apresentam potenciais bastante positivos em torno de +2,0 a +3,5 V. Nogueira e Jardim (1998) destacam que este potencial é suficiente para a geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) a partir de moléculas de água adsorvidas pelo semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência do processo depende da competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação de elétron/lacuna que resulta na liberação de calor.

Dada a necessidade de iluminação para ativação do semicondutor, os processos de tratamento baseados na radiação solar representam vantagem econômica e grande viabilidade em regiões de elevada insolação, a exemplo Nordeste do Brasil.

Entre os catalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos mais utilizados devido principalmente, a sua não toxicidade e fotoestabilidade e se destaca pelo seu baixo custo e alta eficiência (Nogueira e Jardim, 1998). O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite. Os autores afirmam, de maneira geral, que a forma rutilo é inativa para fotodegradação de compostos orgânicos, possivelmente pela baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície. A forma anatase, por sua vez, tem demonstrado ser mais ativa devido a menor recombinação elétron-lacuna, uma vez que a energia do “bandgap” é maior do que a do rutilo (Litter, 1999 apud Rocha, 2010). O TiO_2 fabricado pela Degussa P 25 (80% anatase, 20% rutilo) é mais utilizado em trabalhos científicos devido à sua alta fotoatividade.

Este trabalho tem como objetivo comparar a eficiência da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) nas formas de titânio puro com maior percentual de rutilo e anatase, na fotodegradação do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa, considerando como variáveis resposta a redução da matéria orgânica (DQO) e cor. O estudo das variáveis que influenciam o processo de degradação fotocatalítica é de extrema importância pra que sejam alcançados melhores resultados no tratamento de efluentes considerados recalcitrantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

O lixiviado utilizado nos testes foi coletado na segunda lagoa facultativa do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa e aclimatado à temperatura ambiente momentos antes de se iniciarem as análises. A caracterização inicial do lixiviado e os testes realizados tiveram como referência o Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias (Silva e Oliveira, 2011).

A metodologia utilizada para a determinação do pcz é uma adaptação do “experimento dos 11 pontos” utilizado por Regalbutto e Robles (2004). Para o primeiro ensaio foram misturados 50 mg de TiO_2 em 50 ml de água destilada em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustadas com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. O pH das soluções foi medido após 24 horas sob agitação constante em temperatura ambiente. Para o segundo ensaio utilizou-se uma solução de 50 mg.L⁻¹ do catalisador com 100 ml de solução de água destilada em 11 condições de pH inicial sob agitação constante de 60 rpm durante 24 horas.

Os dois ensaios do trabalho serão descritos a seguir:

PRIMEIRO ENSAIO: RUTILO

O primeiro ensaio foi realizado com o TiO_2 puro, sendo a sua maior composição de rutilo. A Tabela 1 mostra como foi utilizado o planejamento fatorial 2^2 para realização do teste. Ressalta-se que este foi o primeiro teste utilizando planejamento fatorial. As variáveis analisadas foram: concentração do catalisador e adição ou não de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O tempo de reação foi de 2 horas.

Tabela 1: Planejamento fatorial do primeiro ensaio: TiO₂ rutilo.

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
TiO ₂ (g/L)	0,2	0,5
H ₂ O ₂	Não	Sim

O peróxido residual foi determinado neste ensaio pelo teste de permangametria e de equações estequiométricas baseadas na equação da água oxigenada comercial (Eq. 1).



A solução de peróxido foi padronizada com oxalato de sódio. A concentração de peróxido foi calculada utilizando a Eq. (2). De modo que:

Concentração de H₂O₂: 500 mg/l = 0,05%

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{equação (2)}$$

Foram realizadas análises de DQO filtrada, peróxido residual e cor. Alíquotas de aproximadamente 60 ml foram retiradas no tempo 0 (momento de adição do catalisador), tempo 1 (1 hora de exposição ao sol) e tempo 2 (duas horas de exposição ao sol).

Para verificar a redução da cor do lixiviado foram realizados testes de varredura das amostras em vários comprimentos de onda usando espectrofotômetro visível da Quimis e o espectrofotômetro Agilent 8453. Todas as amostras foram previamente centrifugadas para eliminação de compostos residuais.

RESULTADOS DO PRIMEIRO ENSAIO

Elaborou-se um gráfico com os valores obtidos no teste de ponto de carga, sendo um gráfico de pH final versus pH inicial para ambos os testes.

O ponto de carga zero corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do valor inicial. Assim, para o primeiro ensaio, o pH aproximado definido pelo pcz foi 7,03. A figura 1 contém os resultados relativos a determinação do ponto de carga zero para a forma o TiO₂ na forma rutilo.

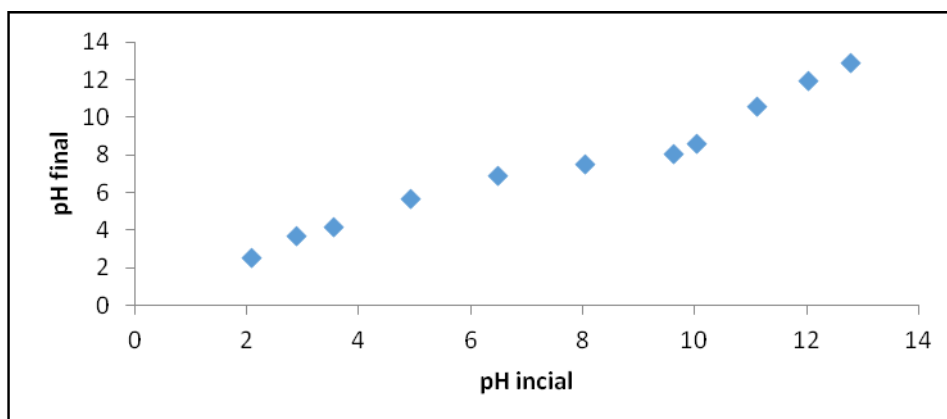


Figura 1: Determinação do ponto de carga zero: TiO₂ rutilo.

A remoção da DQO é ilustrada na Figura 2, onde o primeiro sinal significa o nível correspondente a concentração de TiO_2 e o segundo, a adição ou não de peróxido. O gráfico mostra que a amostra nas condições 0,5 g/L de TiO_2 e sem adição de peróxido durante uma hora de exposição ao sol obteve a maior redução de DQO que foi de aproximadamente 49,5%. Por outro lado, pode-se observar que os experimentos com adição de peróxido de hidrogênio, apresentaram, de maneira geral, um aumento na DQO.

Cohen (2004) apud Lacey e Schirmer (2008) percebeu que enquanto uns autores afirmam que a forma rutilo é inativa do ponto de vista fotocatalítico, outros alegam que este possui atividade seletiva, o que pode explicar os resultados positivos alcançados em determinadas condições.

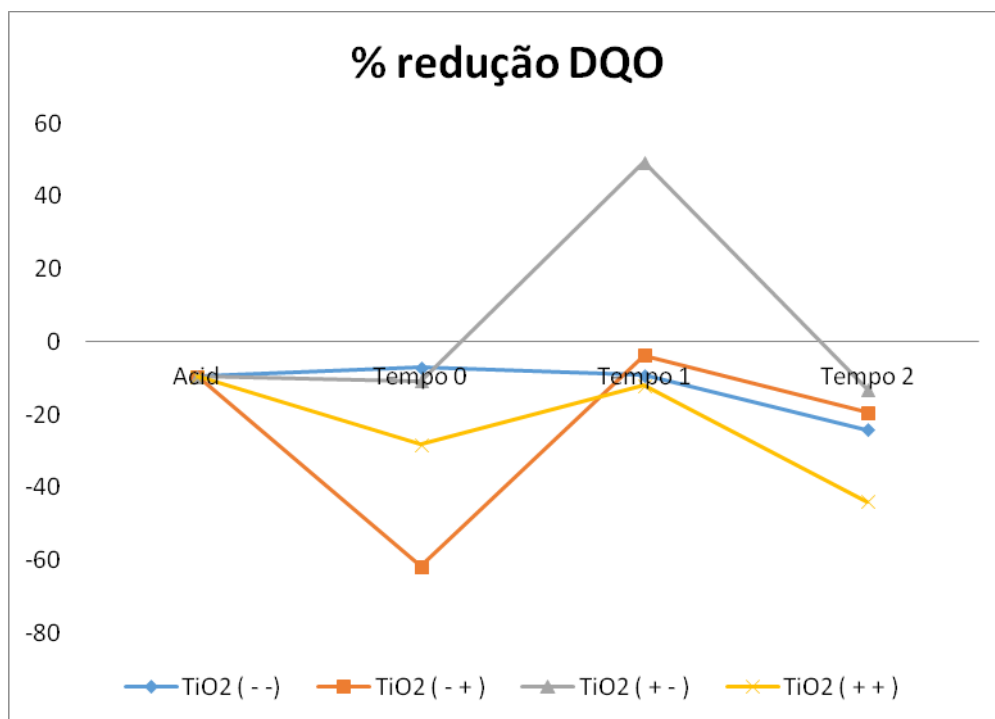


Figura 2: Percentagem (%) de remoção da DQO no primeiro ensaio

Os resultados encontrados vão contra a literatura, que apresenta o peróxido de hidrogênio como sendo capaz de aumentar a eficiência da fotocatalise heterogênea. Os mesmos podem ser explicados, a princípio, por algum erro possivelmente cometido no método utilizado para determinação de peróxido residual.

Ao realizar a varredura das amostras após o primeiro ensaio verificou-se que as amostras tiveram o mesmo comportamento independente do tempo e das condições adotadas em todos os comprimentos de onda considerados. Assim sendo, não foi possível verificar quebra de compostos que poderiam conferir cor ao lixiviado e não foi observada redução da mesma (Figura 3). A quebra dos compostos pode até ter ocorrido mas, os mesmos podem ter se recombinados, o que consequentemente mantém a cor do lixiviado. A redução da cor também não foi percebida, mantendo-se a forte coloração inicial.

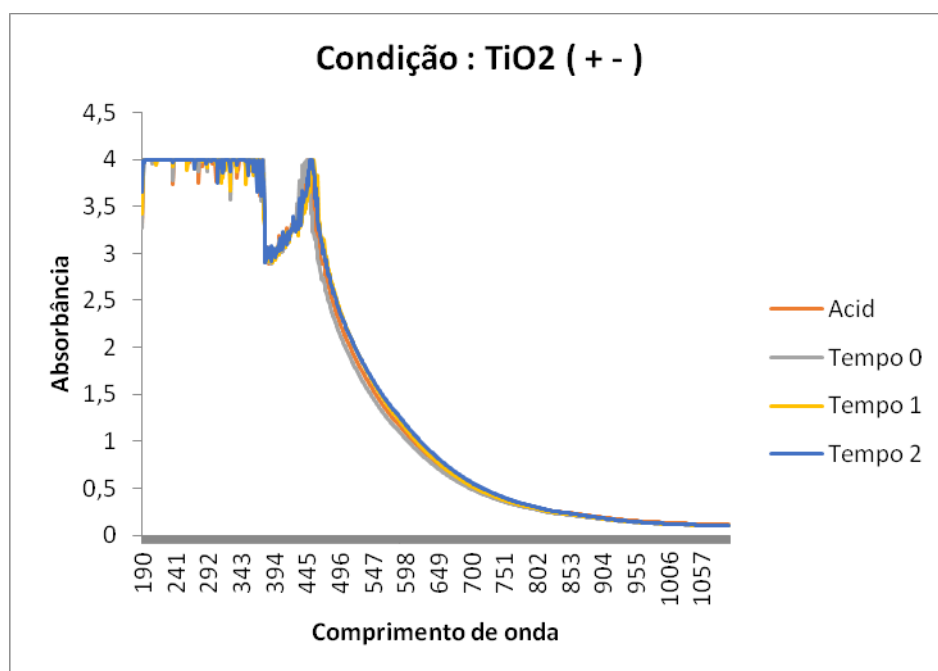


Figura 3: Comportamento do espectro de varredura das amostras do primeiro ensaio

SEGUNDO ENSAIO: ANATASE

Para este ensaio foi aplicado o planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata (Tabela 2). As variáveis estudadas foram: a concentração de dióxido de titânio, a adição de peróxido e o pH do lixiviado. O tempo foi fixado em três horas de exposição. Nesse experimento foram utilizados 100 ml de lixiviado, sob agitação a 100 rpm, mesa agitadora Marca Orbital SL 180/D. As amostras com adição de peróxido de hidrogênio foram aquecidas por 30 minutos em banho Maria a 50°C antes das análises para eliminar a interferência do peróxido de hidrogênio na DQO.

Tabela 2: Planejamento fatorial do segundo ensaio: TiO_2 anatase.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
TiO_2 (g/L)	0,05	0,20	0,35
H_2O_2 (mg/L)	0	20,5	41,0
pH	5	7	9

RESULTADOS DO SEGUNDO ENSAIO

Para o segundo ensaio com a média aritmética dos pHs iniciais (8, 9 e 10) que tendem ao mesmo valor de pH final, calculou-se o ponto de carga zero (pcz) do dióxido de titânio (Fig 3). O pcz encontrado foi de 7,00.

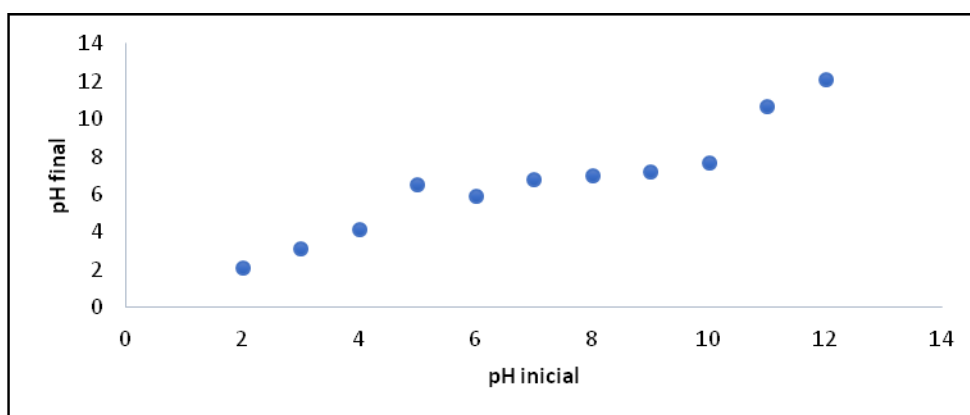
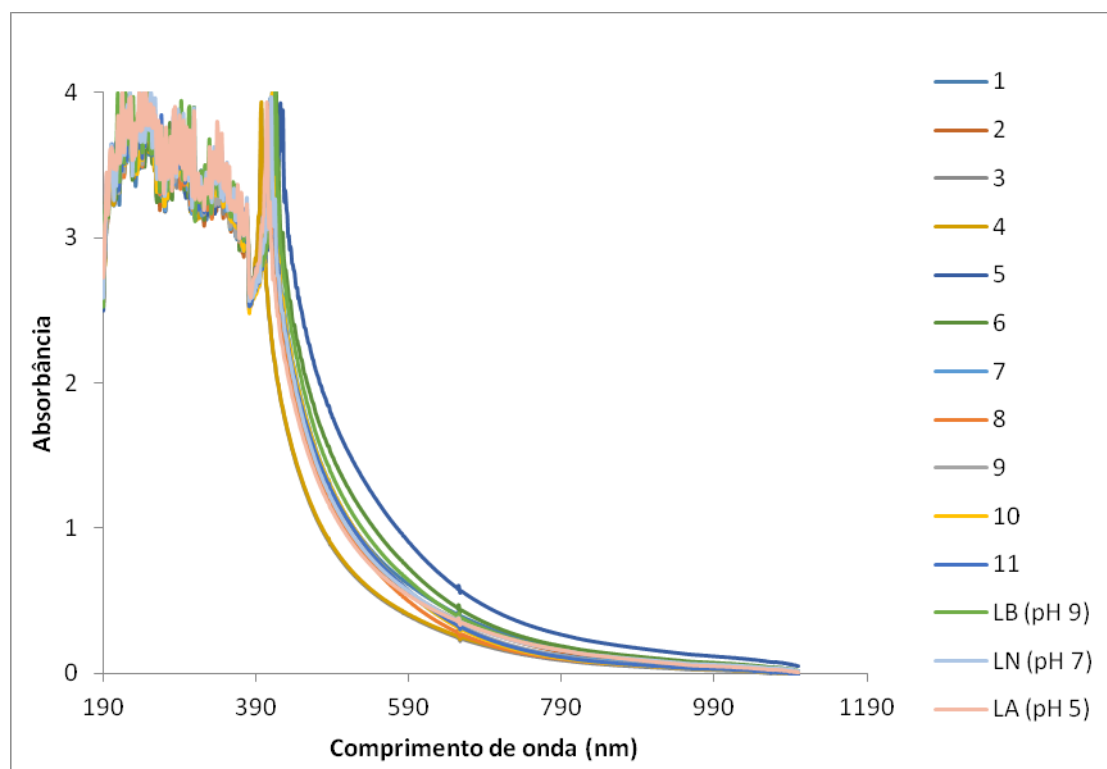


Figura 3: Determinação do ponto de carga zero: TiO_2 anatase

Segundo Oliveira e Silveira (2011), possivelmente o melhor valor de pH para degradação está próximo do ponto de carga zero do TiO_2 . Observou-se que independente da forma do titânio utilizado nos testes de fotocatalise ambos tiveram pcz neutro, o que mostra que a diferença nos arranjos cristalinos não influenciou no pH em qual ocorrem, teoricamente, as melhores taxas de degradação.

A determinação da DQO apresentou divergências entre as triplicatas, resultando em valores de eficiências negativas independente de adição ou não de peróxido de hidrogênio, por esta razão os dados não foram apresentados.

No que diz respeito a cor, o teste com TiO_2 na forma anatase (ensaio 2) mostrou uma redução de quase 19% para algumas amostras do planejamento (3 e 4), entretanto não houve redução para a maioria delas, como pode ser observado no comportamento da varredura das referidas amostras (Figura 4).



Segundo Schneider et al. (2014), esta baixa eficiência pode ser justificada pela complexa composição do lixiviado, o que pode impedir a formação de radicais hidroxila. Fato este observado quando os autores aumentaram a concentração da substância em estudo, resultado em reduções insignificantes. Por outro lado, quando testada em quantidades menores, as eficiências foram significativas, atingindo 100% de degradação para o comprimento de onda 335 nm após 270 minutos.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O pcz definido no primeiro e no segundo ensaio apresentaram valores neutros, o que implica que sua estrutura cristalina não afeta o pH no qual, teoricamente, ocorrem as melhores taxas de degradação.

A maior redução de DQO alcançada com o dióxido de titânio na forma rutilo foi de 49,45% sob condições de 0,05g/L e pH 5. Para a forma anatase não houve resultados positivos no que diz respeito à eficiência na remoção da DQO. Este resultado é contrário ao encontrado na literatura, que afirma que a forma anatase mostra-se mais eficiente. De modo geral, para ambas as formas foram constatadas, em algum momento, eficiências negativas, ou seja, um aumento da DQO provavelmente por recombinação de compostos orgânicos.

A Fotocatálise heterogênea com TiO₂, independente da sua forma (rutilo ou anatase) não foi eficaz na redução dos compostos que conferem cor ao lixiviado.

Vários autores destacam a importância da fotocatálise heterogênea e a sua viabilidade no tratamento de efluentes. Assim, é importante que se dê continuidade às pesquisas com o TiO₂ para que seus parâmetros interferentes sejam melhor estudados e, futuramente, melhores resultados sejam alcançados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRITO, N. N. de; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T. Tratamento Fotoquímico de Percolado de Aterro Sanitário. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Vol. 1, No. 1, 19-25, 2010.
2. LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. O Uso da Fotocatálise para a Desinfecção e Desodorização do Ar Interno. Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V. 4, No2, Maio/Ago, 2008.
3. LI, H. S.; ZHOU, S.; SUN, Y.; LV, J. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent. Waste Manage, 30, 2122-2129. 2010
4. NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H₂O₂ com pós tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. Química Nova. V. 35, No. 5, 900-904p, 2012.
5. REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois: Chicago, 2004.
6. ROCHA, E. M. R.. Avaliação de sistemas de pós-tratamentos de lixiviados por processos biológicos e oxidativos avançados e o desenvolvimento analítico para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2010.
7. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova. V. 21, No. 1, jan/fev 1998.
8. OLIVEIRA, J. S. da S. de; SILVEIRA, L. G. da. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. Vivências. ISSN 1809 – 1636. V. 7, No. 12, 91-104p, maio 2011.
9. SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICCATTI, R. A. Degradação Fotocatalítica de Bentazona com TiO₂. Eng. Sanit. Ambiental, Vol.19, No.1, 61-66, 2014.
10. SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. Manual de análises físico-químicas de água de abastecimento e residuárias. Campina Grande: O Autor, 2011. 266 p.