

II-512 – TiO₂ SUPORTADO EM MATERIAL CERÂMICO PARA DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTE COM AUXÍLIO DE UV E O₃

Raul Fernando de Mello Peters⁽¹⁾

Engenheiro Mecânico pela Universidade de Santa Cruz do Sul. Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul.

Eduardo Souza da Cunha⁽²⁾

Acadêmico de Engenharia Ambiental na Universidade de Santa Cruz do Sul.

Bruna Grazielle Sins⁽³⁾

Acadêmica de Engenharia Ambiental na Universidade de Santa Cruz do Sul.

Pâmela Andréa Mantey dos Santos⁽⁴⁾

Graduação em Física pelo Centro Universitário Franciscano. Mestre em Nanociências pelo Centro Universitário Franciscano. Doutora em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Pós-Doc no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul.

Adriane Lawisch Rodríguez⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Mestre em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutora em Engenharia pela Technische Universität Berlin, TUBerlin, Alemanha. Docente no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e no Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias da Universidade de Santa Cruz do Sul.

Endereço⁽¹⁾: Av. Independência, 2293 – Universitário, Santa Cruz do Sul – RS, 96816-501, Brasil - Tel: (51) 3717-7545 - e-mail: raulfernando.peters@hotmail.com

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o aprimoramento de técnicas e desenvolvimento de métodos para a purificação de águas residuais com corantes. Exemplo disso é o tingimento de gemas, onde são utilizados corantes orgânicos altamente nocivos ao meio ambiente pela sua toxicidade e pela sua grande capacidade de tingimento. Como forma de degradação destes compostos orgânicos e corantes, foram utilizadas técnicas de tratamento através de Processos Oxidativos Avançados onde foi produzido um suporte cerâmico poroso o qual foi impregnado com fotocatalisador (TiO₂). O sistema de fotocatalise é composto de dois reatores, um horizontal com uma lâmpada de UVV com 185 nm de comprimento de onda e um reator vertical que utilizou uma lâmpada UVC com 254 nm de comprimento de onda. Em virtude do corante Rodamina-B ser tóxico, necessitando maiores cuidados no manuseio e experimentos, foi optado pela utilização do corante Azul de Metileno. Foram realizadas análises de degradação por 60 min, sendo retiradas alíquotas a cada 10 min para análises de espectrofotometria. Visando a determinação da melhor configuração para a degradação do corante, as análises foram divididas em duas etapas. A primeira delas foi a aplicação das lâmpadas UV e O₃ em 8 diferentes configurações visando o melhor resultado, onde foi obtido um valor de aproximadamente 45% na degradação do corante com esta combinação. Na segunda etapa, foi utilizada a melhor configuração de reatores obtida na primeira etapa. Para verificação de melhor eficiência de degradação do corante foi utilizado TiO₂ suportado em material cerâmico e ausência de O₃, visto que o mesmo é altamente oxidante. Foram obtidos valores de degradação de aproximadamente 70%. Observou-se que os suportes cerâmicos impregnadas com o TiO₂ ao serem reutilizados perdiam sua capacidade de degradação, devido à adsorção da solução no fotocatalisador e, para regenerar a capacidade de degradação foram realizadas diferentes limpezas das amostras as quais foram imersas em água deionizada e mantidas sobre injeção de O₃ por 3 horas, regenerando sua capacidade de degradação.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise, POA's, TiO₂, Descoloração, Azul de Metileno.

INTRODUÇÃO

Em meio a uma vasta gama de poluentes e contaminantes, oriundos das mais diversas fontes emissoras, há a necessidade do desenvolvimento de sistemas para o tratamento e/ou remediação de efluentes, sejam eles líquidos ou gasosos. Todo processo industrial gera resíduos, porém alguns processos ou atividades geram maiores quantidades, em sua maioria tóxico ou de atividade microbiana.

Poluentes provenientes da indústria têxtil fornecem uma significativa parcela na contaminação ambiental devido suas características de alteração da coloração natural do ecossistema ao qual é lançado [1]. Em torno de 30% dos corantes sintéticos utilizados na indústria são descartados em forma de resíduos [2].

Estima-se ainda que, de 1% a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias são perdidos durante o processo de tingimento e liberados em forma de efluente.

Os sistemas de tratamento ou remediação utilizados atualmente baseiam-se em processos físico-químicos para eliminação ou atenuação do contaminante, porém em sua maioria resultam passivos ambientais, como lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE's), filtros saturados, dentre outros que se dispostos de forma inadequada geram danos ao meio ambiente.

Compostos como alcanos, alcanos halogenados, alcenos halogenados, compostos aromáticos, ácidos carboxílicos, álcoois, herbicidas, surfactantes, pesticidas e corantes, são possíveis de degradação via fotocatalise [3].

Um exemplo de corante altamente tóxico utilizado na indústria é a Rodamina B, o qual é utilizado para o tingimento de pedras preciosas, sendo suas características a cor, turbidez e baixa tensão superficial [4].

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema de tratamento e/ou remediação de efluentes líquidos, visando a completa degradação ou mineralização dos compostos estudados, de forma a não geração de passivos ambientais, através da aplicação de sistemas fotocatalíticos com base na radiação UV, ozonização e fotocatalise com Dióxido de Titânico (TiO_2) suportado em material cerâmico. Neste trabalho foi utilizado o Azul de Metileno como molécula modelo por possuir semelhanças com as águas residuais de indústrias e ser muito utilizado para análises em testes de bancada, visando observar o comportamento e a eficiência de sistemas fotocatalíticos [5].

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção do Suporte Cerâmico

Os materiais cerâmicos que serviram como suporte para o fotocatalisador Dióxido de Titânio (TiO_2) foram produzidos a partir do método de *Gel Casting*. Para isto foram utilizados para a preparação dos suportes cerâmicos, areia verde (5,5 % m/m), argila (27,5 % m/m), amido de milho (16,5 % m/m), pó de tabaco (2,75 % m/m), caule de girassol (0,44 % m/m) e água (47,3 % m/m). Os compostos areia verde, pó de tabaco e caule de girassol são considerados resíduos em processos industriais, porém agregados à composição do suporte cerâmico, diminuem a quantidade de argila (matéria prima) utilizada, amenizando assim impactos ambientais oriundos de sua extração, transporte e geração de resíduos oriundos do seu processamento. Após a realização da mistura dos componentes, a mistura foi vertida em moldes (62x62x16 mm), passando pelos processos de gelificação e sintetização por 2 h a 1175 °C. Foram também analisados valores de absorção de água e porosidade aparente dos suportes cerâmicos.

Síntese e Impregnação do Fotocatalisador no suporte cerâmico

Após a produção dos suportes cerâmicas, os mesmos tiveram suas superfícies lixadas com uma lima, retirando-se uma fina camada de material cerâmico, de forma a revelar a porosidade interna. Essa porosidade serve para aumentar a área superficial do material, proporcionando assim, mais pontos para a fixação do fotocatalisador e também maior área de reação fotocatalítica.

Para a preparação do TiO_2 foi utilizado o método *Sol-Gel*, onde foi utilizado Tetraisopropóxido de Titânio (TIPT), Isopropanol P.A. e água deionizada na proporção de 2:1.

Para a impregnação do TiO_2 nos suportes cerâmicos, foi preparada uma solução contendo 5 g de TiO_2 em 100 ml de água deionizada. Para a impregnação do catalisador na superfície dos suportes cerâmicos, foi utilizado um dispositivo de *Dip-Coating* de maneira a se obter uma padronização da espessura e da quantidade de material fotocatalítico aderido à superfície porosa do suporte cerâmico. Após impregnação, as amostras foram queimadas em forno, tipo mufla (marca: Marte, modelo: 1.6), a uma temperatura de 600 °C por 1 h.

Ensaio para descoloração através de fotocatalise

Para o estudo da melhor alternativa para degradação de corantes, foram testadas diferentes configurações de reatores sendo as análises divididas em duas etapas.

Um dos reatores é composto por uma lâmpada UVV de comprimento de onda de 185 nm, disposto na horizontal (reator horizontal), o qual foi utilizado para gerar o O_3 para circulação no sistema e também para reação direta através da recirculação da solução dentro do mesmo. O segundo reator utilizado foi confeccionado na vertical (reator vertical). O reator possui uma lâmpada UVC de 254 nm de comprimento de onda, disposta ao centro do mesmo, para a radiação atingir a maior área possível do sistema a ser analisado.

Na primeira etapa, não foi utilizado fotocatalisador suportado em matriz cerâmica para a identificação da melhor configuração de degradação do Azul de Metileno, conforme Figura 1. Na segunda etapa foi utilizada a melhor configuração encontrada anteriormente para a aplicação do fotocatalisador suportado no material cerâmico, e verificação de sua eficiência de degradação do Azul de Metileno. A solução de azul de metileno utilizada foi preparada em uma concentração de 5 mg L^{-1} .

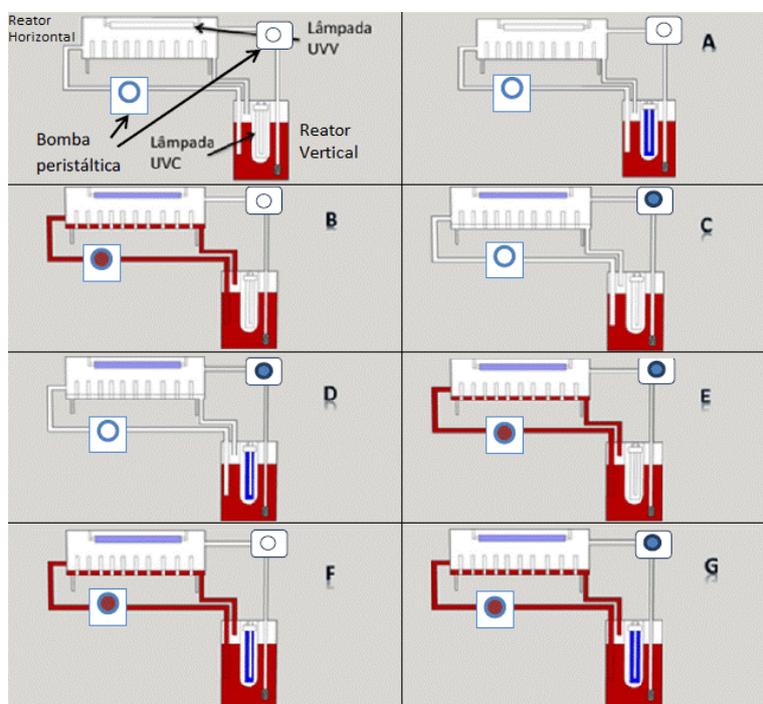


Figura 1: Configurações utilizadas para a determinação da maior taxa de degradação do corante.
Sistema A: Irradiação de luz UVC. Sistema B: Irradiação de luz UVV. Sistema C: Borbulhamento O_3 .
Sistema D: Irradiação UVC com borbulhamento de O_3 . Sistema E: Irradiação de UVV e borbulhamento de O_3 .
Sistema F: Irradiação UVV e UVC. Sistema G: Irradiação UVC e UVV com borbulhamento de O_3 (Fonte: Adaptado de [6]).

Os equipamentos utilizados nos experimentos estão expostos na Figura 2.

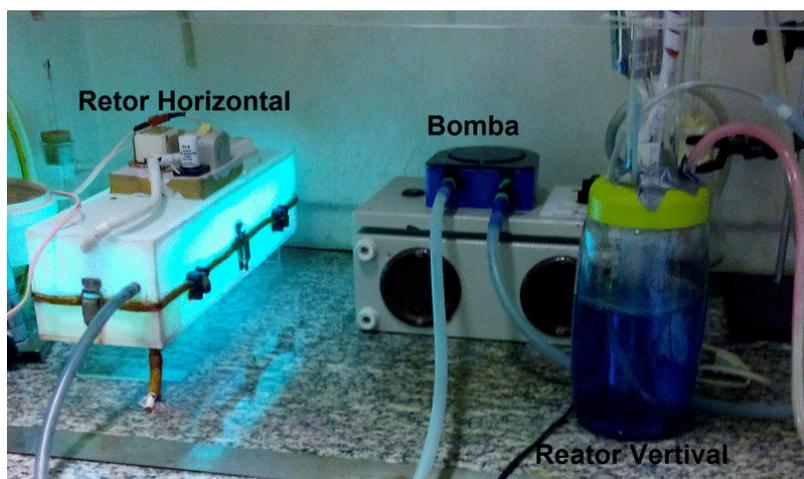


Figura 2: Equipamentos utilizados.

Para a segunda etapa dos experimentos, ou seja, com a utilização dos suportes cerâmicos impregnados com TiO_2 , foram realizadas 3 análises em laboratório, utilizando ao todo 3 amostras de material cerâmico (50 g cada) impregnado com o fotocatalisador, denominadas amostra 1A, 2A e 3A. Em cada análise foi utilizado 300 ml de solução de Azul de Metileno. Através da análise dos valores encontrados na primeira etapa dos experimentos, observou-se que a configuração UVC/ O_3 foi a que obteve melhor resultado de degradação sem o fotocatalisador. Dessa forma essa foi a configuração escolhida para compor as análises da segunda etapa, porém para uma melhor análise da atividade fotocatalítica dos suportes cerâmicos, optou-se em retirar o O_3 da configuração.

Na primeira e na segunda etapa de análise para a verificação da taxa de degradação do azul de metileno, foi utilizado um Espectrofotômetro (Marca Pró-Análise, Modelo V1200), calibrado em 665 nm. A análise foi realizada por uma hora e a cada 10 min uma alíquota de amostras foi retirada a fim de se observar a degradação do corante.

Como forma de verificar a determinação da máxima descoloração foi realizado o experimento até que o mesmo obtivesse valores de degradação estáveis.

Limpeza das amostras já utilizadas

Sabendo-se que a amostra sofre adsorção do corante na camada contendo o fotocatalisador, desenvolveu-se um procedimento de limpeza, onde as amostras já utilizadas foram colocadas dentro do reator vertical, imersas em 1L de água deionizada sob ação da radiação UVC, e injeção de O_3 gerado a partir do reator horizontal. O sistema foi mantido em funcionamento por um período de 3 horas e, posteriormente, as amostras foram reutilizadas para verificação de sua capacidade em manter a atividade fotocatalítica.

RESULTADOS

Porosidade e Absorção do suporte cerâmico

Os valores médios de porosidade absoluta e absorção de água são de aproximadamente 35% e 22,5% respectivamente. Segundo Argüello [11] para suportes cerâmicos obtidos a partir do método de réplica com espuma de poliuretano, obteve uma porosidade de aproximadamente 69,31%. A diferença na porosidade se deu principalmente devido ao método de obtenção das amostras, pois através do método utilizado no presente estudo, a porosidade se dá através da queima do material de carga e também pela organização da estrutura no processo de queima, e no método de réplica o material cerâmico copia a porosidade já existente no material base, deixando-o assim com maior porosidade. Segundo Menezes [12] a absorção de água de materiais cerâmicos onde na composição existem resíduos cerâmicos fundentes, o percentual de absorção de água fica

em torno de 05 – 18 %, abaixo da porosidade do material do presente estudo isso pelo fato de o material estudado conter outros elementos na composição que alteram sua propriedade de absorção.

Degradação do Azul de Metileno sem a utilização do fotocatalisador

Para a primeira etapa de análise de eficiência de degradação do azul de metileno (sem a utilização do fotocatalisador) foram obtidos os valores apresentados na Figura 3, para cada uma das configurações de reatores analisadas. Pode-se observar que as configurações que utilizam O_3 , apresentam maior eficiência de degradação, pois o O_3 é um forte oxidante, capaz de degradar diversos tipos de corantes [7]. Somente com a utilização do UVC foi obtida uma eficiência de degradação inferior a 20%, porém, ao ser combinado com o O_3 (UVC/ O_3), foi obtida uma melhor taxa de degradação do corante, chegando a uma eficiência de degradação de aproximadamente 50%. Outra combinação eficiente para degradação é a combinação UVC/UVV/ O_3 , com resultados obtidos de eficiência máxima muito próxima a valores encontrados para a configuração UVC/ O_3 .

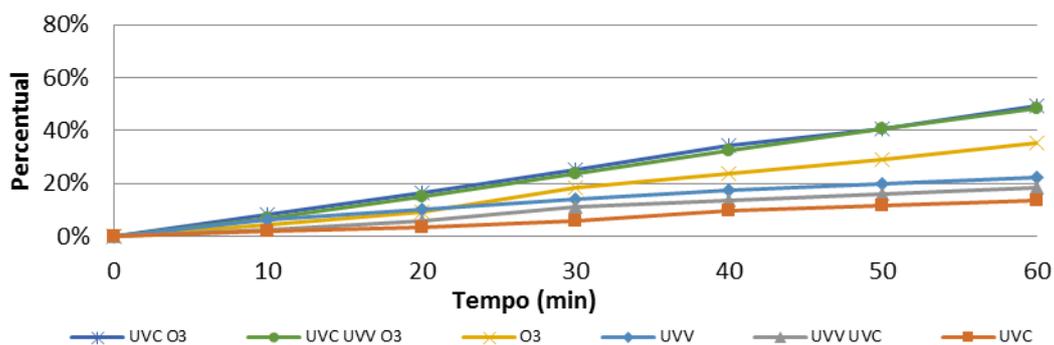


Figura 3: Valores de percentual de degradação do azul de metileno para as análises sem a utilização do fotocatalisador.

Segundo Schwaickhardt [6], em seus ensaios de degradação de efluente hospitalar utilizando os mesmos reatores e configurações para uma amostra de 1250 mL de efluente hospitalar, a melhor eficiência de degradação foi obtida utilizando-se somente do O_3 chegando a um valor de 50,8% de degradação, mais do que o encontrado no presente trabalho (35,61 %). Esta diferença de valores pode ter acontecido devido à diferença das colunas de solução em cada um dos trabalhos, pois no presente trabalho foi utilizado apenas 300 ml de solução, sabendo-se que quanto maior a coluna, maior será o tempo de exposição do O_3 em meio à solução, proporcionando maior oxidação da solução [7]. Já os resultados com as combinações UVC/ O_3 e UVV/UVC/ O_3 não foram tão satisfatórios quanto aos encontrados no presente trabalho.

Degradação do Azul de Metileno com a utilização do fotocatalisador suportado em material cerâmico

Para a segunda etapa das análises de eficiência de degradação do azul de metileno, através da utilização de fotocatalisador suportado em matriz cerâmica, não foi utilizado o O_3 nas configurações, visto a sua capacidade de degradação do material. Os valores de absorbância obtidos, encontram-se na Figura 4.

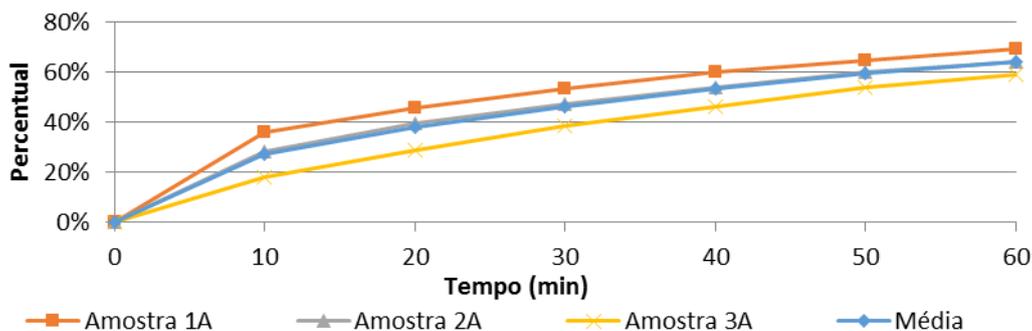


Figura 4: Percentual de descoloração para as amostras 1A, 2A e 3A.

Através da Figura 4 é possível observar que os valores de eficiência de degradação para cada uma das três amostras no período de 60 min, foram obtidos valores de degradação entre 60% a 70%. Comparando com os valores obtidos por Xu, Rangaiah e Zhao [7] que chegaram a aproximadamente a zero em níveis de absorbância, ou seja, aproximadamente 100% de degradação da solução, em um período de análise de 65 min, pode-se observar que o diferencial entre as análises realizadas no presente trabalho e as encontradas na literatura, é que na literatura citada, foi utilizado uma lâmpada de vapor de mercúrio com a potência de 500 W e 365 nm de comprimento de onda, juntamente com um agitador na solução. Apesar da concentração de azul de metileno ser cerca de 4 vezes maior do que a utilizada no presente trabalho, Xu, Rangaiah e Zhao [6] conseguiram chegar à completa degradação no mesmo período de análise, devido principalmente ao maior comprimento de onda da lâmpada emissora utilizada pelos pesquisadores. Segundo Lan [8] a faixa de ativação do TiO_2 é de 280-400 nm. Como a lâmpada UVC utilizada no presente trabalho possui comprimento de onda de 254 nm, provavelmente devido a esse fato, seu rendimento se deu em menor ordem do que a encontrada na literatura por Xu, Rangaiah e Zhao [7], que possui o comprimento de onda na faixa de ativação do fotocatalisador. Liu, Hua e Li [9], em suas análises onde foi aplicado TiO_2 em suspensão na solução, juntamente com a aplicação de radiação UV com 602 nm de comprimento de onda, comprimento de onda assim como no presente trabalho, fora da faixa de ativação do TiO_2 . Foi observado que na literatura foi atingido um valor de degradação de aproximadamente 73%, semelhante ao encontrado no presente trabalho.

Descoloração máxima em função do tempo

A Figura 5 apresenta os valores de percentual de descoloração para 130 min de análise (tempo em que a descoloração já havia atingido a estabilidade), sendo utilizada a amostra 1A, após o processo de limpeza.

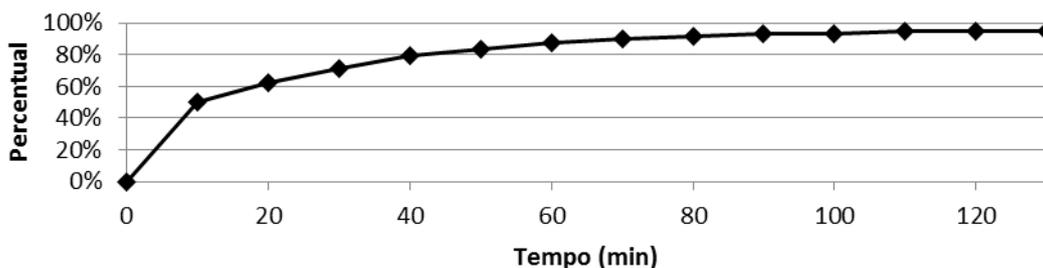


Figura 5: Percentual de descoloração da solução com a utilização das amostras 1A em 130 min de reação.

Através da Figura 6 é possível observar a diferença de coloração entre a amostra de solução de Azul de Metileno em tempo (a) zero, (b) após 60 min e (c) após 130 min de reação.

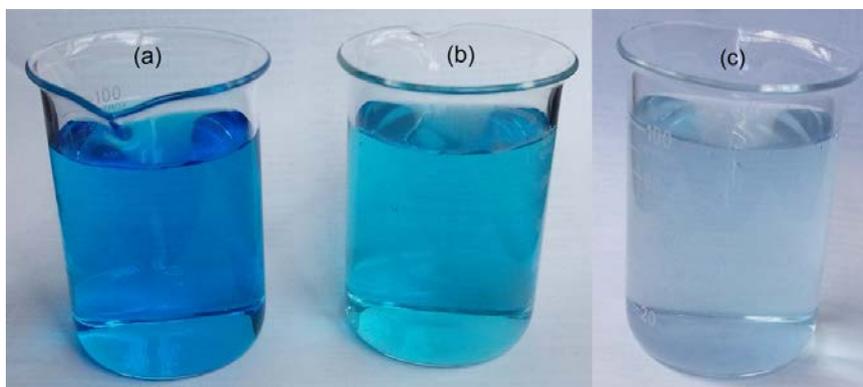


Figura 6: (a) Solução de Azul de Metileno tempo 0 min, (b) Solução de Azul de Metileno tempo 60 min e (c) Solução de Azul de Metileno tempo 130 min.

Através da Figura 7 é possível observar a determinação da constante de velocidade para a degradação da solução de Azul de Metileno para 130 min de reação.

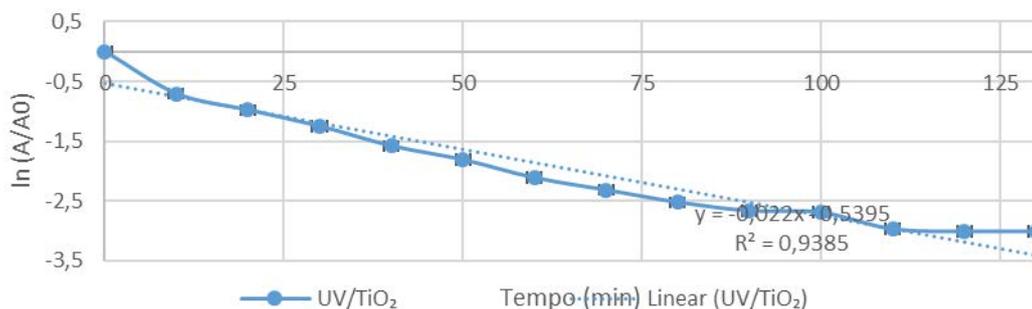


Figura 7: Relação Ln (A/A₀) x Tempo.

Foi possível observar que a partir de 120 min os valores começaram a estabilizar, portanto, aos 120 min de análise foi atingido aproximadamente 95% de descoloração da solução de Azul de Metileno. Brooks [10] utilizou TiO₂ suportado em placas de vidro e uma lâmpada UV com 365 nm de comprimento de onda, onde em 250 min chegou a 75,8% de redução. Comparando os resultados deste trabalho com os encontrados por Brooks [10], essa diferença de valores de degradação pode ter se dado provavelmente em virtude de a utilização do suporte cerâmico permitir uma maior área de ação fotocatalítica entre o TiO₂ e a radiação UV do que em placas de vidro. Ainda analisando a Figura 7, observa-se um gráfico de primeira ordem, onde foi obtido um valor de $y = -0,022$ e $R^2 = 0,93$. Os valores obtidos por Brooks [10] foram de $y = -0,0065$ e $R^2 = 0,99$.

CONCLUSÕES

Através dos ensaios realizados sem a presença do fotocatalisador, pode se observar maiores valores de degradação para a combinação UVC/O₃. Observou-se nestes ensaios que as análises realizadas com a presença de O₃ obtiveram maiores valores de redução em níveis de absorvância, devido à alta propriedade oxidativa do O₃. Já o processo de degradação mostrou-se maior eficiência com a utilização do TiO₂ devido às suas propriedades fotocatalíticas. Foi observado também um processo que promove degradação sem geração de passivos tóxicos que, ao sofrer adsorção o próprio sistema, consegue fazer a sua limpeza através da ozonização, revitalizando sua capacidade fotocatalítica. Os sistemas apresentados e analisados apresentaram eficácia e potencial para aplicação real em tratamento de efluentes. Conclui-se que foi possível a obtenção de um material cerâmico poroso de boa qualidade, que proporcionou uma boa superfície para adesão do fotocatalisador. Observou-se também que o sistema combinado entre UVC/TiO₂ mostrou-se eficiente perante aos objetivos do presente trabalho, referente às propriedades de degradação de corantes. Mostra-se um sistema promissor, eficiente, que cumpre com o propósito e que através da continuidade dos estudos pode se tornar em um sistema aplicável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GALINDO C., JACQUES P., KALT A. *Photooxidation of the phenylazonaphthol A020 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations*. *Chemosphere*, v. 45, p. 997. 2001.
2. MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.; *Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica*. *Quim. Nova*, Vol. XY, n. 00, p. 1-10, 2009.
3. NOGUEIRA, R., GUIMARÃES, J. R. *Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes*. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.3, n.3 e n.4, p. 97-100, 1998.
4. PIZZOLATO, T. M., CARISSIMI, E., MACHADO, E. L., SCHNEIDER, I. A. H., *Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul*. *International Journal of Mineral Processing*, v.65, p.203-211, 2002.
5. HOUAS, A., LACHHEB, H., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J.-M., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 31, p. 145-157, 2001.

6. SCHWAICKARDT, R. Reatores fotoquímicos UVV e UVC combinados para tratamento de efluente de lavanderia Hospitalar. Dissertação de Mestrado. UNISC (Universidade de Santa Cruz do Sul), Santa Cruz do Sul, 2015.
7. XU, C., RANGAIAH, G. P., ZHAO, X.S. *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study*. American Chemical Society. Australia, 2014.
8. LAN, Y., LU, Y., REN, Z. *Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles their solar applications*. *Nano Energy*, v. 2, p. 1031-1045, 2013.
9. LIU, Y., HUA, L., LI, S. *Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process*. *Desalination*, v. 258, p. 48-53, 2010.
10. BROOKS, C. Photocatalytic Wastewater Treatment with Titania Bound to Glass. Worcester Polytechnic Institute, 2013.
11. ARGÜELLO, V. M. Obtenção e caracterização de espumas cerâmicas de alumina para uso como queimadores radiantes. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2009.
12. MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. *O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas*, *Rev. Bras. Eng. Agr. Amb.*, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.