



## **Fotodegradação de solução de sacarose sob radiação solar empregando TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato**

**Elaine G. Raphael, Roméia S. Sartori, Veronice S. Santana, Nádia R. C. Fernandes-Machado\***

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Telefone: (0-xx-44) 3261-4747 – Fax: (0-xx-44) 3261-4792 – \*E-mail: nadia@deq.uem.br

### **Resumo**

Como a fotocatalise heterogênea é um dos métodos de tratamento de efluentes mais promissores, o estudo da atividade fotocatalítica de novos catalisadores é de primordial interesse. Assim, testes de degradação de solução de sacarose parcialmente caramelizada foram realizados empregando TiO<sub>2</sub> imobilizados em esferas de alginato sob radiação solar durante 45h na presença e ausência de cátions Fe<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup>. Foram preparados catalisadores com diferentes concentrações de alginato (1% e 2%) e com diferentes razões TiO<sub>2</sub>/alginato (1:1 e 5:1). A micrografia destes catalisadores mostrou que as esferas do catalisador 2% 1:1 apresentam uma superfície lisa e homogênea, enquanto que com 1% 1:1 apresenta alguns grumos superficiais. Os resultados dos testes fotocatalíticos mostraram que o catalisador mais eficiente foi o 2% 1:1 com 17% de redução da concentração de açúcares redutores, sem a presença de cátions. Quando adicionou-se os cátions em solução, o Fe<sup>+3</sup> prejudicou a eficiência do processo, enquanto que o Mg<sup>+2</sup>, principalmente combinado ao catalisador 2% 5:1, apresentou a maior redução de açúcares (22,5%), indicando um efeito sinérgico positivo entre o catalisador e o cátion. Estes resultados mostraram que a imobilização do TiO<sub>2</sub> em esferas de alginato é uma alternativa promissora como fotocatalisador no tratamento de efluentes industriais, uma vez que se trabalhando com catalisadores imobilizados evita-se a etapa de filtração e também por ter-se obtido bons resultados sob radiação solar, o que viabiliza o emprego desta tecnologia.

**Palavras-chave:** Fotocatálise. Radiação Solar. TiO<sub>2</sub> Imobilizado. Sacarose.

**Área Temática:** Tecnologias Ambientais

### **1 Introdução**

Nos últimos anos, a fotocatalise heterogênea, usando principalmente o TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador, tem atraído a atenção de vários pesquisadores, tanto para o tratamento de efluentes quanto para o tratamento de água (CHATZISYMEON et al., 2008).

A fotocatalise é uma tecnologia de tratamento de efluentes industriais emergente e está baseada no uso de semicondutores irradiados com radiação UV para produzir espécies altamente oxidativas, usualmente os radicais hidroxila (•OH) na presença de H<sub>2</sub>O, mas também espécies de oxigênio dissociados (O<sup>•</sup>) em sistemas sem a presença de água (ARSAC et al., 2008).

Com o objetivo de evitar a etapa de filtração, relativamente cara, no processo fotocatalítico, vários pesquisadores vêm estudando métodos alternativos de imobilização dos fotocatalisadores em diferentes suportes, para aplicação tanto sob radiação solar (SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2008) quanto radiação UV. Pode-se citar: TiO<sub>2</sub> impregnado em esferas de vidro (SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2007; WANG, et al., 1998; TSOUKLERIS et al., 2007), em sílica (LHOMME et al. 2008), em cilindros de vidro sinterizado (PALOMINOS et al., 2008) e em tubos de quartzo (KWON, 2008). Já o alginato



foi estudado por Couto et al. (2002) como suporte para o ZnO na degradação fotocatalítica de corantes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de catalisadores de  $\text{TiO}_2$  imobilizados em esferas de alginato sob radiação solar na presença e ausência de cátions  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ .

## 2 Materiais e Métodos

### Solução de Caramelo

Foram realizados testes de degradação de uma solução caramelizada, tentando simular um determinado efluente industrial, cuja principal composição seria de sacarose e compostos originados de sua parcial caramelização.

Para o preparo da solução de caramelo, foram pesados 50g de açúcar, levados a forno pré-aquecido a  $100^\circ\text{C}$  e submetido a aquecimento gradativo até  $250^\circ\text{C}$ , permanecendo por 1h. O caramelo formado foi dissolvido em água deionizada e transferido para balão volumétrico de 1L, originando uma solução de caramelo de 50g/L. Os testes foram realizados com esta solução diluída 1:50 (solução caramelizada).

### Catalisador Impregnado

Foram preparados catalisadores com 1 e 2% de alginato e razão  $\text{TiO}_2$  e alginato de 1:1 e 5:1 da seguinte forma: preparou-se 2 soluções de alginato, uma a 1% (3g de alginato para 297g de  $\text{H}_2\text{O}$ ) e outra a 2% (6g de alginato para 294g de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Para facilitar a solubilização do alginato, este teve que ser aquecido até aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ . A cada solução foi adicionada certa quantidade de  $\text{TiO}_2$  (Kronos na forma anatase) (para solução 1% e razão 1:1 adicionaram-se 3g de  $\text{TiO}_2$  e razão 5:1 adicionaram-se 15g de  $\text{TiO}_2$ , o mesmo para 2% com 6 e 30g de  $\text{TiO}_2$  para razão 1:1 e 5:1).

Foram gotejados 30mL ( $\approx 30\text{g}$ ) de cada solução em solução de  $\text{CaCl}_2$  (1%), deixando em contato com a solução por 10min mediante um agitador. O alginato ao entrar em contato com o  $\text{CaCl}_2$  forma esferas com o  $\text{TiO}_2$  imobilizado em seu interior. Estas esferas foram retiradas da solução de cloreto de cálcio com o auxílio de uma peneira, lavadas levemente com água destilada e armazenadas em frascos contendo água destilada. Esta quantidade gotejada origina 30g de esferas, quantidade que é utilizada em cada teste experimental.

O catalisador preparado com 1% de alginato e razão  $\text{TiO}_2$  e alginato 1:1 será a partir de então designado catalisador 1% 1:1, da mesma forma que o preparado com 2% de alginato e razão  $\text{TiO}_2$  e alginato 5:1 será designado catalisador 2% 5:1. A mesma nomenclatura serve para os demais.

As propriedades texturais e morfológicas do  $\text{TiO}_2$  imobilizado em alginato foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio SHIMADZU SS-550 Superscan.

### Procedimento Experimental

Como unidade reacional foi utilizada uma travessa de vidro pirex de 25cm com uma coluna de líquido de 3,3cm, conforme esboço na Figura 1. Este reator foi utilizado para testes, realizado sob radiação solar, de degradação de solução caramelizada (1L de solução de 50g/L) empregando catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  imobilizados em esferas de alginato (30g de esferas) em diferentes composições (1% 1:1, 1% 5:1, 2% 1:1 e 2% 5:1) depositados no fundo do reator.

O teste foi iniciado às oito horas da manhã sendo interrompido às dezessete horas da tarde, durante 5 dias totalizando 45h de irradiação solar efetiva. Foram retiradas alíquotas às oito horas, às doze horas e cinquenta minutos e às dezessete horas. Após o primeiro dia de teste, o reator com o meio reacional foi guardado e no outro dia colocado para reagir da



mesma maneira. A cada coleta a temperatura foi monitorada. As amostras foram centrifugadas e filtradas com filtro Millipore 0,45µm para eliminar algum  $\text{TiO}_2$  que possa ter se desprendido das esferas e analisadas em termos de redução de absorbância a 230nm e de açúcares redutores (DNS). O método do DNS baseia-se na redução do ácido 3,5-dinitrosalicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico com oxidação do grupo aldeído do açúcar a grupo carboxílico, com o desenvolvimento de coloração avermelhada. A intensidade da cor é proporcional à concentração de açúcares redutores e é lida espectrofotometricamente em 540 nm. O reagente DNS constitui na mistura dos seguintes compostos: ácido dinitrosalicílico, solução de tatarato de sódio e potássio (sal de Rochelle), fenol, bissulfito de sódio e hidróxido de sódio (MARTINELLI, 2000).

Foi avaliada também a influência da presença de cátions ( $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) na solução, sendo dissolvidos 75mg/L de  $\text{Mg}^{+2}$  a partir do  $\text{MgCl}_2$  e 20mg/L de  $\text{Fe}^{+3}$  a partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

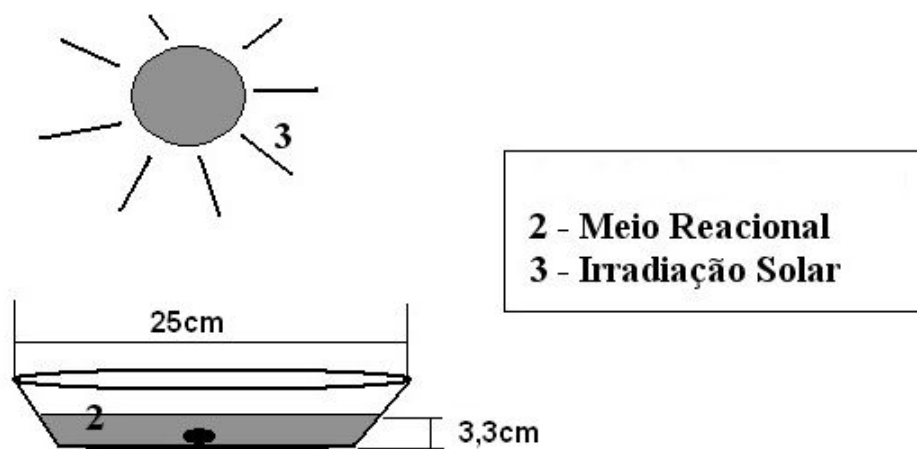


Figura 1 – Esboço do reator usado para a fotodegradação da solução caramelizada sob radiação solar.

### 3 Resultados e Discussões

As fotos dos catalisadores de  $\text{TiO}_2$  imobilizados em esferas de alginato podem ser visualizadas na Figura 2. Como pode ser observado, as esferas de alginato apresentam uma superfície lisa e homogênea, principalmente com 2% de alginato e razão  $\text{TiO}_2$ /alginato 1:1. Já as esferas a 1% 1:1 apresentam alguns grumos superficiais, os quais acredita-se que sejam do  $\text{TiO}_2$  que não está preso no interior da esfera de alginato. Estes grumos aumentaram com o aumento da massa de  $\text{TiO}_2$  e este aumento também ocasionou um não fechamento completo das esferas.

Durante a realização dos testes, verificou-se que o  $\text{Fe}^{+3}$  na presença do catalisador foi mais eficiente na remoção de cor efetiva, entretanto quando este cátion está presença na solução mas sem a presença de catalisador observou-se a precipitação do ferro (grumos depositados no fundo do reator), o que prejudicou a leitura da absorbância e a identificação da concentração de açúcares redutores.

Para todos os demais testes, a remoção de cor efetiva ocorreu no primeiro dia de teste (com 9h de irradiação), enquanto que a redução de absorbância a 230nm atingiu 100% com 13 horas e cinquenta minutos de irradiação. A leitura de absorbância a 230nm das amostras subsequentes (até 45h) mostraram um leve aumento, entretanto acredita-se que este aumento na absorbância se deve às condições experimentais e não aos compostos presentes em solução, pois o reator encontrava-se aberto sujeito à entrada de pó, sujeiras em geral, de tal forma que estes corpos estranhos podem ter interferido nos resultados.

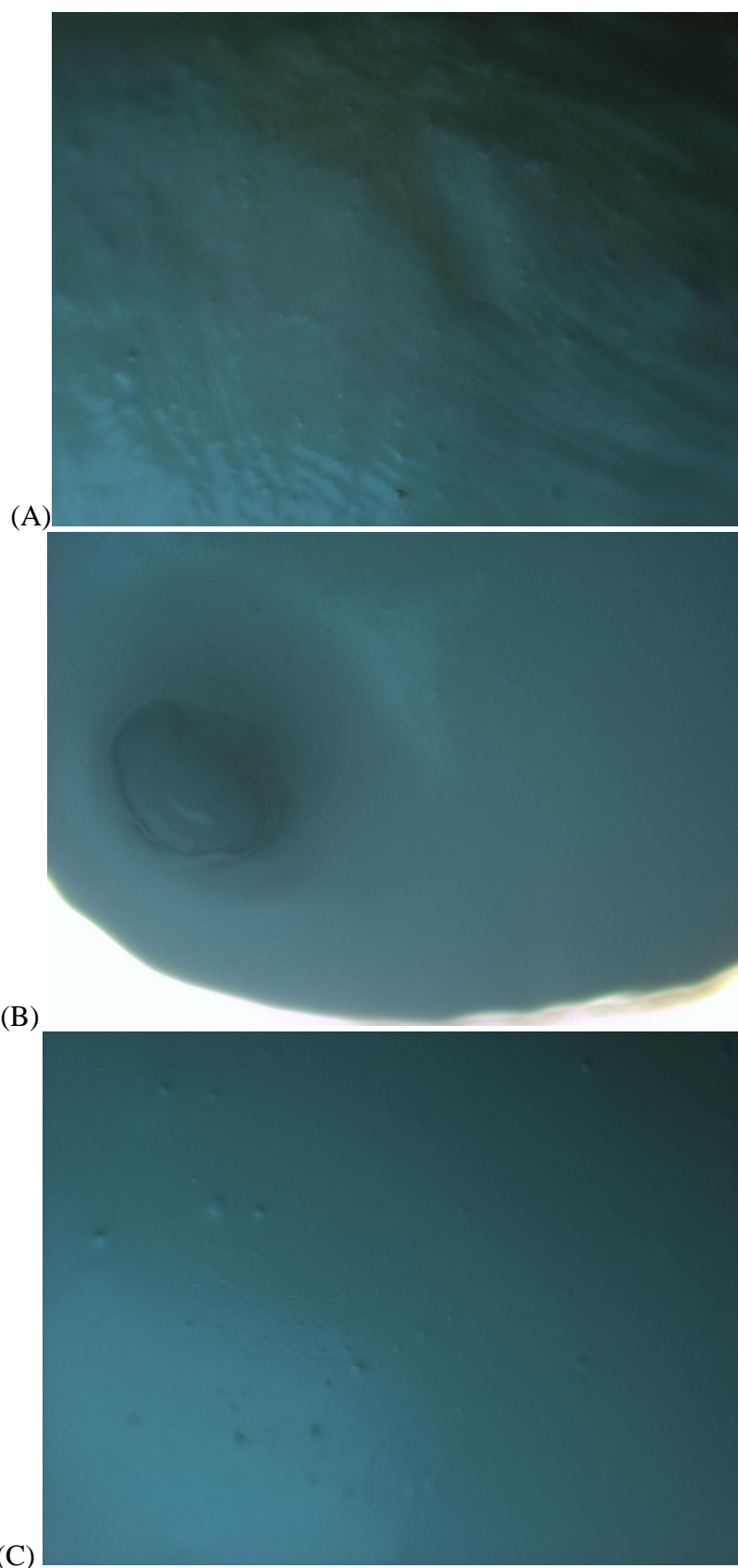


Figura 2 – Micrografia dos catalisadores de  $\text{TiO}_2$  imobilizados em esferas de alginato: (A) 1% 1:1, (B) 1% 5:1 e (C) 2% 5:1.



Em relação à temperatura da solução, verificou-se que no início da manhã a temperatura era de 18°C, chegando a 30°C no meio do dia e retornando próximo à 20°C no final da tarde. Esta variação foi observada todos os dias durante o período reacional.

Avaliando-se o comportamento dos catalisadores na degradação da solução caramelizada sem a presença de cátions, o catalisador 2% 1:1 mostrou-se o mais fotoativo, originando uma redução dos açúcares de 17%, enquanto que com os demais catalisadores, observou-se um aumento na concentração destes açúcares (5% para catalisador a 1% 1:1; 18% para o catalisador a 1% 5:1 e 22% para o catalisador a 2% 5:1), conforme Figura 3. Este aumento é ocasionado possivelmente porque na parte inicial do teste ocorre a hidrólise da sacarose não caramelizada, formando glicose e frutose, assim nas primeiras horas a formação de açúcares redutores é maior que a sua degradação, por isso o método DNS mostra um aumento de açúcares. Depois, com a redução da maior parte da sacarose, observa-se uma redução de açúcares redutores. Desta forma, alguns catalisadores necessitariam de mais tempo de reação para se observar redução na concentração. Esta diferença nos resultados também indica, que neste caso, o aumento da massa de catalisador foi prejudicial para o processo, e que o ideal é uma quantidade maior de alginato que é capaz de aprisionar o  $\text{TiO}_2$  no interior das esferas.

Observando o comportamento dos catalisadores na Figura 3, notou-se que enquanto os catalisadores 1% 5:1 e 2% 5:1 apresentaram um aumento gradativo na concentração de açúcares redutores com pico máximo com 45h de reação, o catalisador 2% 1:1 mostrou uma redução gradativa ao longo do período reacional. Já o catalisador 1% 1:1 apresentou um pico máximo de concentração com 27h de reação, sendo este levemente reduzido até o término da reação.

Esse comportamento foi diferente do observado quando se utilizou radiação UV em um outro teste, pois naquele caso o melhor foi o catalisador 1% 1:1, seguido do catalisador 2% 5:1. Esta comparação mostra que há diferentes formas de interação catalisador/radiação, podendo um catalisador pode ser o mais eficiente em um esquema reacional e não no outro.

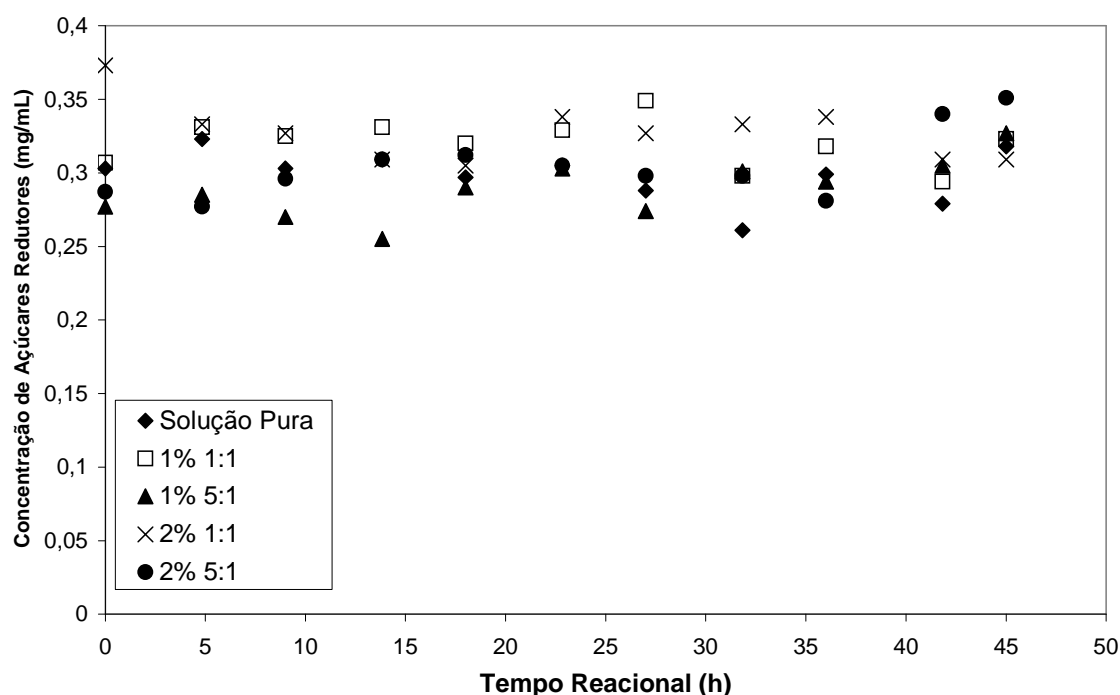


Figura 3 – Concentração de açúcares redutores em função do tempo de exposição à radiação solar.



Avaliando a influência da presença de cátions de  $\text{Fe}^{+3}$ , verificou-se um aumento gradativo na quantidade de açúcares redutores em relação à solução caramelizada pura (Figura 4), também justificada pela prévia hidrólise da sacarose. Resultado condizente com o obtido por VAMATHEVAN et al. (2001), no qual o  $\text{Fe}^{+3}$  prejudicou a eficiência do processo. Enquanto que o  $\text{Mg}^{+2}$  mostrou-se o mais eficiente, com uma redução gradativa ao longo do período reacional de 6,2% na concentração dos açúcares redutores, isto sem a presença de catalisador. A interação do  $\text{Mg}^{+2}$  com o catalisador 2% 5:1 melhorou e muito o processo de degradação, atingindo 22,5% de degradação destes açúcares. Já que somente com o catalisador 2% 5:1 observou-se um aumento de 22% nos açúcares redutores.

Estes resultados mostraram que a imobilização do  $\text{TiO}_2$  em esferas de alginato é uma alternativa promissora no tratamento fotocatalítico de efluentes contendo compostos oriundos da sacarose, principalmente porque não se observou o desprendimento do  $\text{TiO}_2$  e neste caso não há a necessidade de filtração e por ter-se obtido bons resultados sob radiação solar, o que viabiliza o emprego desta tecnologia.

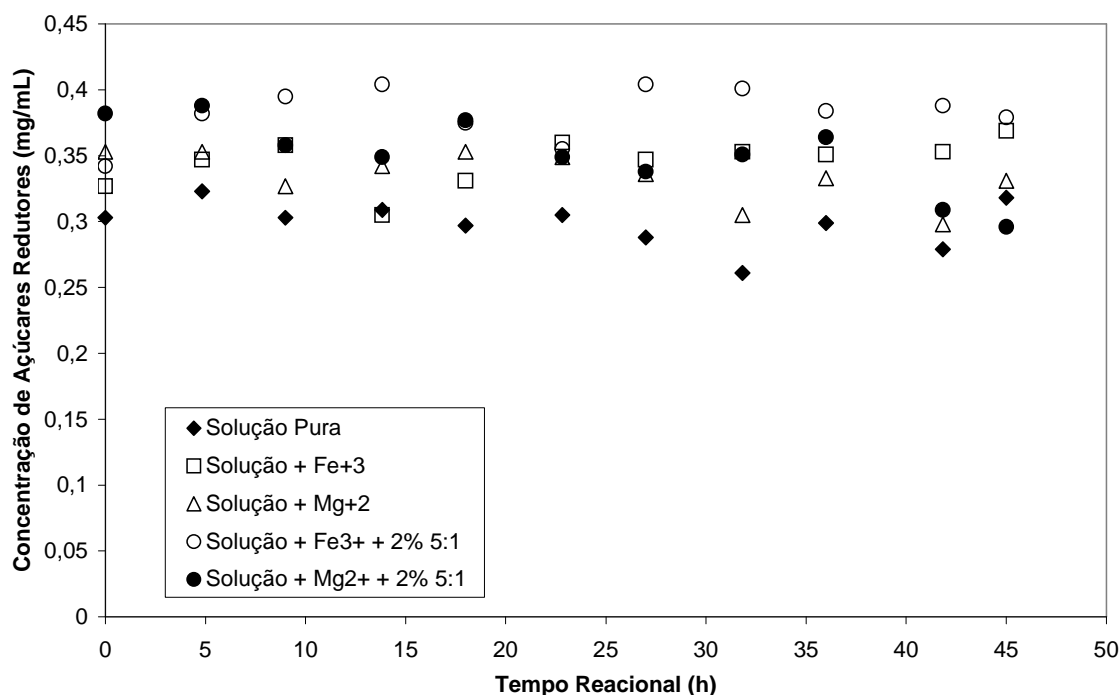


Figura 4 – Variação da concentração de açúcares redutores pela presença dos cátions  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ .

#### 4 Conclusões

Este estudo mostrou que é possível trabalhar com degradação fotocatalítica de soluções contendo compostos de sacarose e catalisador a base de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em esferas de alginato, o que viabiliza a reação em reatores tradicionais, como o de leito fixo, apenas com a inclusão de janelas para a irradiação e ainda, não há a necessidade da retirada de cátions presentes nos efluentes industriais, pois estes podem auxiliar no processo fotocatalítico, uma vez que o melhor resultado de redução de concentração de açúcares redutores (22%) foi obtido com a presença de  $\text{Mg}^{+2}$  em solução, interagindo com o catalisador 2% 5:1, seguido pelo catalisador 2% 1:1 (17%) sem a presença de cátions. A utilização de





radiação solar também é um fator positivo e favorece o emprego desta tecnologia.

## Referências

- ARSAC, F.; BIANCHI, D.; CHOVELON, J.M.; CONCHON, P.; FERRONATO, C.; LAIR, A.; SLEIMAN, M. “*Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water and in Air. An Analytical Approach*”. **Materials Science and Engineering C28**, 2008, pg. 722-725.
- CHATZISYMEON, E.; STYPAS, E.; BOUSIOS, S.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; MANTZAVINOS, D. “*Photocatalytic Treatment of Black Table Olive Processing Wastewater*”. **Journal Hazardous Materials**, v.154, 2008, pg. 1090-1097.
- COUTO, S.R.; DOMÍNGUEZ, A.; SANROMÁN, A. “*Photocatalytic Degradation of Dyes in Aqueous Solution Operating in a Fluidised Bed Reactor*”, **Chemosphere**, v. 46, 2002, pg. 83-86.
- KWON, B.G. “*Characterization of the Hydroperoxyl/Superoxide Anion Radical ( $HO_2\bullet/O_2\bullet^-$ ) Formed from the Photolysis of Immobilized  $TiO_2$  in a Continuous Flow*”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 199, 2008, pg. 112-118.
- LHOMME, L.; BROSILLON, S.; WOLBERT, D. “*Photocatalytic Degradation of Pesticides in Pure Water and a Commercial Agricultural Solution on  $TiO_2$  Coated Media*”, **Chemosphere**, v. 70, 2008, pg. 381-386.
- MARTINELLI, A.L.S. **Análise da performance de zeólitas modificadas na adsorção seletiva e separação da mistura glicose-frutose**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - PEQ/DEQ/UEM, Maringá, 2000.
- PALOMINOS, R.A.; MORA, A.; MONDACA, M.A.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H.D. “*Oxolinic Acid Photo-Oxidation Using Immobilized  $TiO_2$* ”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, 2008, pg. 460-464.
- SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. “*Photocatalytic Degradation of the Vinasse under Solar Radiation*”. **Catalysis Today**, v.133-135, 2008, pg. 606-610.
- SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Avaliação da Influência do Método de Imobilização na Atividade do  $TiO_2$ . IN: 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16 a 19 de Setembro de 2007, Porto de Galinhas – PE – Brasil.
- TSOUKLERIS, D.S.; MAGGOS, T.; VASSILAKOS, C.; FALARAS, P. “*Photocatalytic Degradation of Volatile Organics on  $TiO_2$  Embedded Glass Spherules*”, **Catalysis Today**, v. 129, 2007, pg. 96-101.
- VAMATHEVAN, V., TSE, H., AMAL, R., LOW, G., McEVOY, S. “*Effects of  $Fe^{+3}$  and  $Ag^+$  Ions on the Photocatalytic Degradation of Sucrose in Water*”, **Catalysis Today**, v. 68, 2001, pg. 201-208.
- WANG, K.-H., TSAI, H.-H., HSIEH, Y.-H., 1998, “*The Kinetics of Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase Over  $TiO_2$  Supported on Glass Bead*”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, 1998, pg. 313-320.