



Influência de cátions (Fe^{+3} , Mg^{+2} , K^{+} e NH_4^{+}) na degradação de solução caramelizada empregando TiO_2 /vidro

Hiromi Kimura, 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

A fotocatalise é o resultado da combinação da fotoquímica e de um processo catalítico sólido heterogêneo que, usualmente, emprega partículas de óxido metálico, um semiconductor, suspenso ou imobilizado. Com o objetivo de avaliar a influência da presença de cátions dissolvidos no meio reagente, uma solução de sacarose parcialmente caramelizada foi degradada sob radiação UV durante 96h com e sem TiO_2 impregnado em esferas de vidro. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou uma boa cobertura da superfície das esferas, no entanto, observou-se que houve desprendimento do TiO_2 durante o teste reacional. Os resultados mostraram redução na absorbância a 230nm com todos os cátions sem o catalisador e esta redução foi acentuada com o TiO_2 /vidro. Em relação à redução de açúcares redutores, somente na presença de TiO_2 /vidro e para o Fe^{+3} , Mg^{+2} e K^{+} observou-se redução após 96h de reação.

Palavras-chave: Fotodegradação, TiO_2 Impregnado, Sacarose.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

1 Introdução

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 ($\bullet\text{OH}$) na presença de H_2O , mas também espécies de oxigênio dissociados (O^\cdot) em sistemas sem a presença de água (ARSAC et al., 2008).

Com o avanço da tecnologia de processos oxidativos avançados, dentre eles a fotocatalise, efluentes que até então eram parcialmente tratados ou não tratados passaram a ser estudados e os resultados encontrados tornaram sua mineralização viável.

Dessa forma, inúmeros artigos são publicados desde então, cujos trabalhos foram realizados tanto com efluentes naturais (SANTANA et al., 2005; SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2008) como sintéticos (SANTANA et al., 2008) de diferentes processos industriais, sempre com bons resultados. Utilizando diferentes catalisadores suspensos e impregnados (SANTANA et al., 2008), e estudado a influência da presença de cátions Fe^{+3} e Ag^{+} (VAMATHEVAN et al., 2001) dissolvidos em solução.

O objetivo deste artigo foi avaliar a influência da presença de cátions dissolvidos na solução caramelizada durante o teste fotocatalítico com e sem catalisador.

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°C e submetido a aquecimento gradativo até 250°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

Para o preparo deste catalisador, foram escolhidas esferas de vidro com diâmetro entre 1,68 e 2,38mm e TiO_2 (Kronos na forma anatase) para ser suportado. As esferas de vidro foram submetidas a processo de limpeza por ataque básico.

No processo de limpeza por ataque básico, as esferas foram deixadas de molho por 24h em solução de NaOH 5mol/L, lavadas com água destilada e secas em estufa por 24h a 100°C (WANG et al., 1998).

O procedimento de imobilização consistiu em preparar uma dispersão de TiO_2 sem tratamento prévio e água destilada, a qual foi mantida durante 20min sob ultra-som. A essa dispersão foram adicionadas as esferas de vidros limpas e mantidas mais 20min sob ultra-som. O material foi colocado em evaporador rotativo (MA-120 Marconi) a 40°C sob vácuo em torno de 30min, levado à estufa a 100°C por 24h. Em seguida, as esferas cobertas com TiO_2 foram lavadas com água destilada, sendo o TiO_2 não fixado removido, secas novamente, por 2h a 100°C e calcinadas a 300°C por 4h. Este procedimento foi realizado uma única vez. Para determinar a quantidade de TiO_2 fixado, as esferas foram pesadas antes e depois da impregnação. Para este catalisador será designada a nomenclatura $\text{TiO}_2/\text{vidro}$.

As propriedades texturais e morfológicas do $\text{TiO}_2/\text{vidro}$ foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio SHIMADZU SS-550 Superscan, antes e após o procedimento fotocatalítico.

Procedimento Experimental

O teste fotocatalítico foi realizado em reator batelada constituído de uma travessa de vidro pirex de 30cm de diâmetro (com uma coluna de líquido de 3cm) acoplada a um sistema de refrigeração com circulação de água por camisa externa (temperatura média de 25°C) e irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 250W (emitindo preferencialmente radiação UV – sem a proteção de vidro), conforme esboço mostrado na Figura 1.

Os testes consistiram em irradiar a solução caramelizada (1L de solução) sem e com cátions dissolvidos (Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ e Fe^{3+}), sendo dissolvidos à solução caramelizada 75mg/L de Mg^{2+} a partir do MgCl_2 , 6mg/L de NH_4^+ a partir de NH_4NO_3 , 100mg/L de K^+ a partir de KCl e 20mg/L de Fe^{3+} a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Como catalisador foi utilizado o TiO_2 impregnado em esferas de vidro ($\text{TiO}_2/\text{vidro}$), o equivalente a 1g de catalisador. Estes testes tiveram a duração de 96h, sendo coletadas amostras em intervalos de 0, 2, 4, 6, 24, 48, 72 e 96h. As amostras foram centrifugadas e filtradas com filtro Millipore 0,45mm para eliminar algum TiO_2 que possa ter se desprendido das esferas e analisadas em termos de redução de absorvância e de açúcares redutores (DNS). O método do DNS baseia-se na redução do ácido 3,5-dinitro-salicílico 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 tartarato de sódio e potássio (sal de Rochelle), fenol, bissulfito de sódio e hidróxido de sódio (MARTINELLI, 2000).

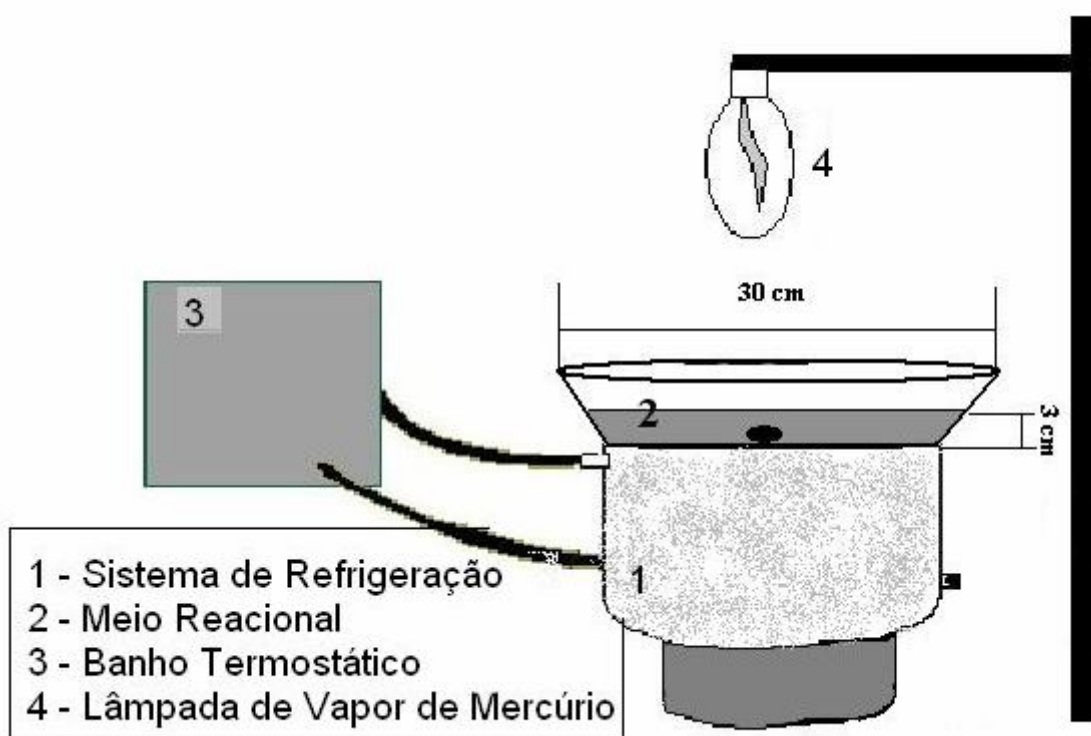


Figura 1 – Esboço do reator utilizado para a fotodegradação da solução caramelizada.

3 Resultados e Discussões

A Figura 2 apresenta as micrografias das esferas de vidro cobertas com TiO_2 antes e após a reação fotocatalítica. Pode-se observar que o método de impregnação originou esferas com uma boa cobertura, no entanto como houve formação de camadas sobrepostas de TiO_2 houve também um certo desprendimento do TiO_2 da superfície das esferas, evidenciando neste caso a necessidade da filtração para retirar o TiO_2 da solução antes da realização das demais análises (absorbância e açúcares redutores). Este resultado mostra a necessidade de aprimorar este método de impregnação que originou bons resultados de degradação como será visto posteriormente.

A Figura 3 mostra a dependência da absorbância a 230nm com o tempo e na presença de diferentes cátions em solução. Pôde-se verificar que para a solução pura houve um decaimento exponencial da absorbância, comportamento este observado também quando se trabalhou com os cátions K^+ e Mg^{+2} , já com o Fe^{+3} o comportamento foi intermediário. A presença do NH_4^+ dificultou ou interferiu na leitura da absorbância a 230nm, verificando-se redução significativa (47,34%) somente após 72h de reação. Para os demais cátions a redução foi de 84,24%, 77,67% e 85,17% para K^+ , Fe^{+3} e Mg^{+2} , respectivamente, em comparação com a da solução pura (85,52%).

Este comportamento em termos de absorbância indica variação na quantidade de compostos que absorvem neste comprimento de onda, ou seja, compostos intermediários que absorvem neste comprimento de onda são formados durante o processo fotocatalítico pela degradação da glicose e frutose.

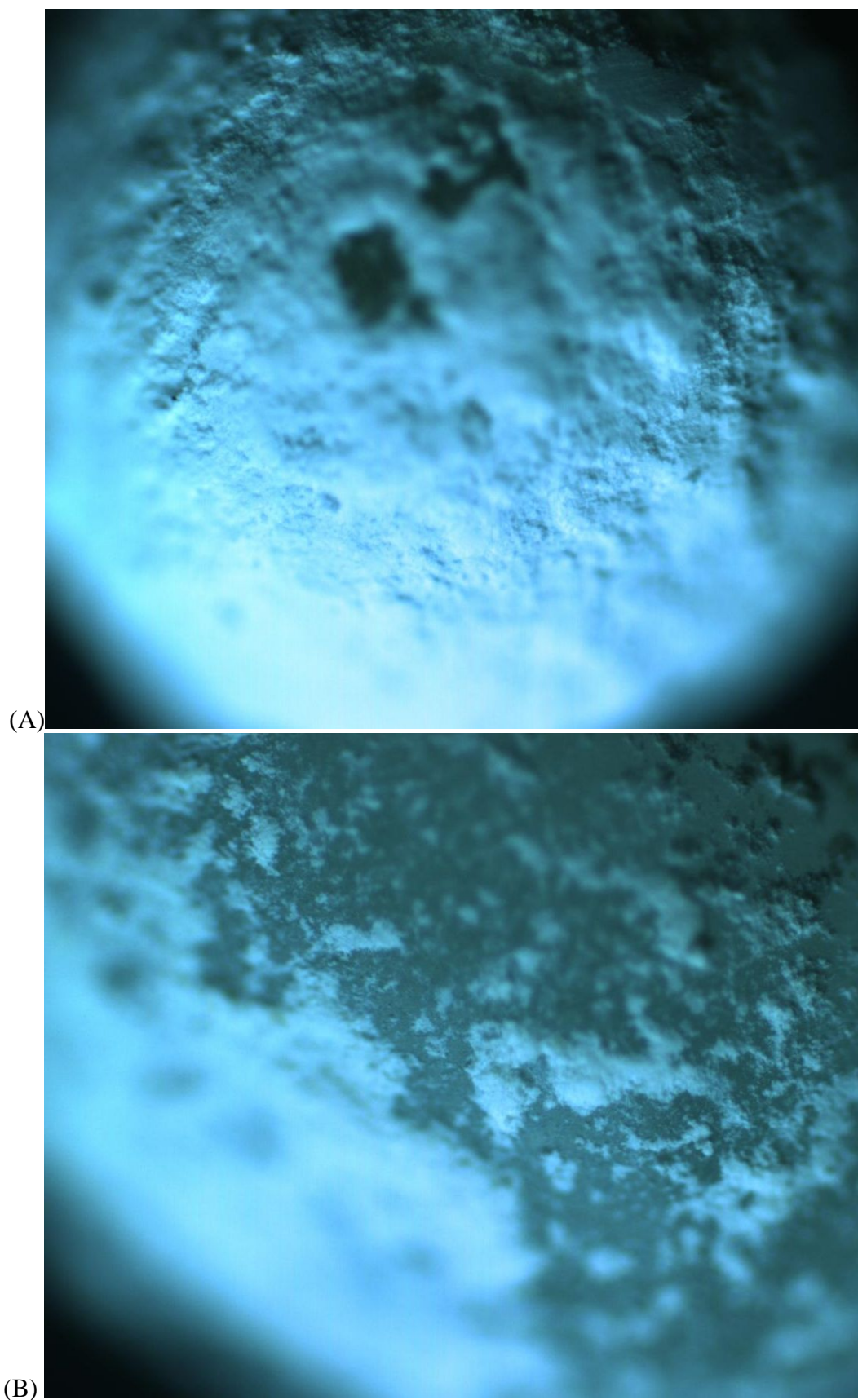


Figura 2 – Micrografia das esferas de vidro cobertas com TiO_2 antes (A) e após (B) a reação fotocatalítica.



Já na presença do catalisador $\text{TiO}_2/\text{vidro}$ (Figura 4), o decaimento exponencial foi mais significativo tanto para a solução contendo apenas o catalisador quanto com a presença dos cátions, com exceção novamente do cátion NH_4^+ . A redução de absorbância a 230nm foi de 76,14%, 88,85%, 88,10%, 79,90% e 8,33% para solução só com $\text{TiO}_2/\text{vidro}$ e com Fe^{+3} , Mg^{+2} , K^+ e NH_4^+ , respectivamente. Resultado este que mostra uma interação positiva entre o catalisador e os cátions, melhorando a eficiência do processo de fotodegradação, uma vez que os produtos intermediários formados são também consumidos durante a reação.

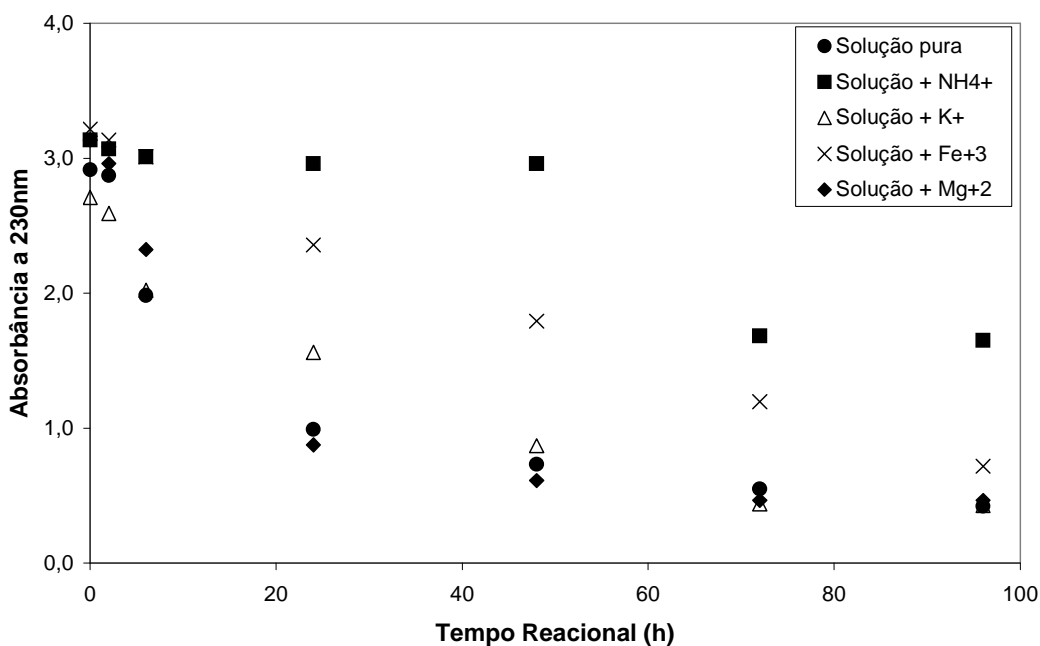


Figura 3 – Absorbância a 230nm em função do tempo para os testes sem catalisador e com a presença de cátions em solução.

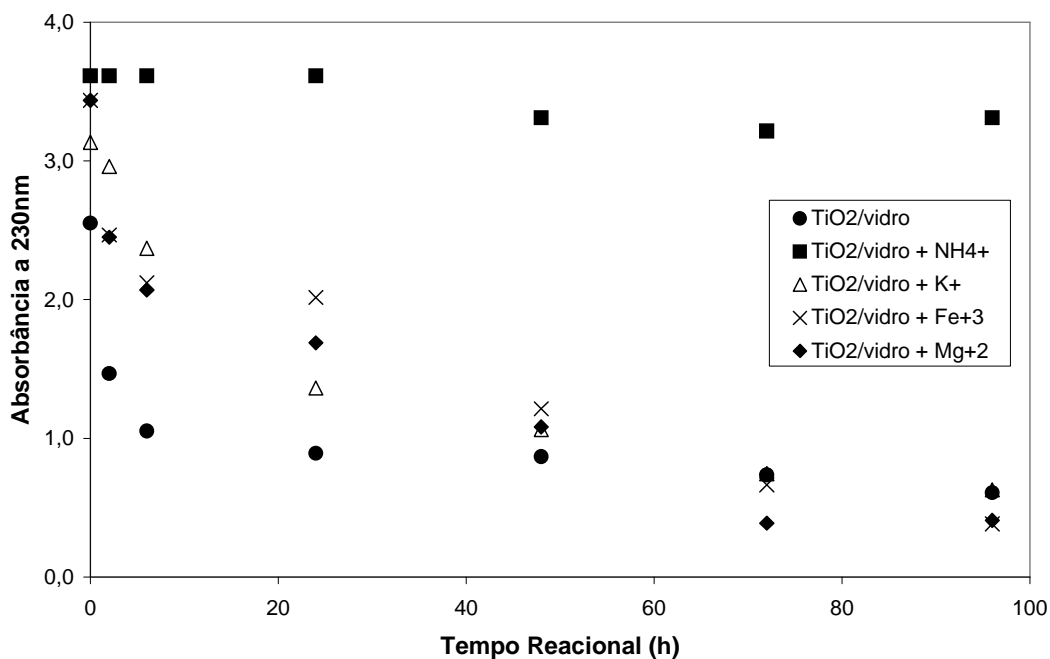


Figura 4 – Absorbância a 230nm em função do tempo para os testes com $\text{TiO}_2/\text{vidro}$ e com a presença de cátions em solução.



Sem a presença de catalisador (Figura 5), observou-se um aumento na concentração de açúcares redutores para todos os testes, principalmente com os cátions K^+ e Mg^{+2} . Este aumento foi de 79,04%, 74,96%, 117,39%, 140,91% e 266,46% para solução pura, Fe^{+3} , NH_4^+ , K^+ e Mg^{+2} , respectivamente, durante 96h de reação. Pôde-se então inferir sobre o que está acontecendo: 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.

Quando se trabalhou com o TiO_2 /vidro, o comportamento foi diferenciado, houve um aumento na concentração de açúcares redutores até 48h e após este período houve uma leve redução para os cátions Fe^{+3} (13,16%), Mg^{+2} (4,62%) e K^+ (0,50%), indicando que os compostos (glicose e frutose) formados inicialmente também foram consumidos durante a reação. Já para a solução pura e contendo NH_4^+ houve um aumento na concentração de açúcares de 26,35% e 45,98%, respectivamente, para 96h de reação. O ferro por possuir propriedades oxi-redutoras auxilia no processo de degradação fotocatalítica, promovendo o catalisador.

Comparando-se o teste sem e com catalisador, verificou-se um aumento menor na concentração de açúcares redutores, porém também uma menor redução na absorbância a 230nm. Neste esquema de reator e catalisador impregnado em esferas de vidro, o efeito sinérgico entre o Fe^{+3} e o catalisador foi efetivo, ocasionando uma redução de açúcares redutores de 13% e uma redução de absorbância a 230nm de 88,8%. Resultado diferente do obtido por VAMATHEVAN et al. (2001), o qual o Fe^{+3} prejudicou a eficiência do processo. Uma combinação promissora para futuros testes.

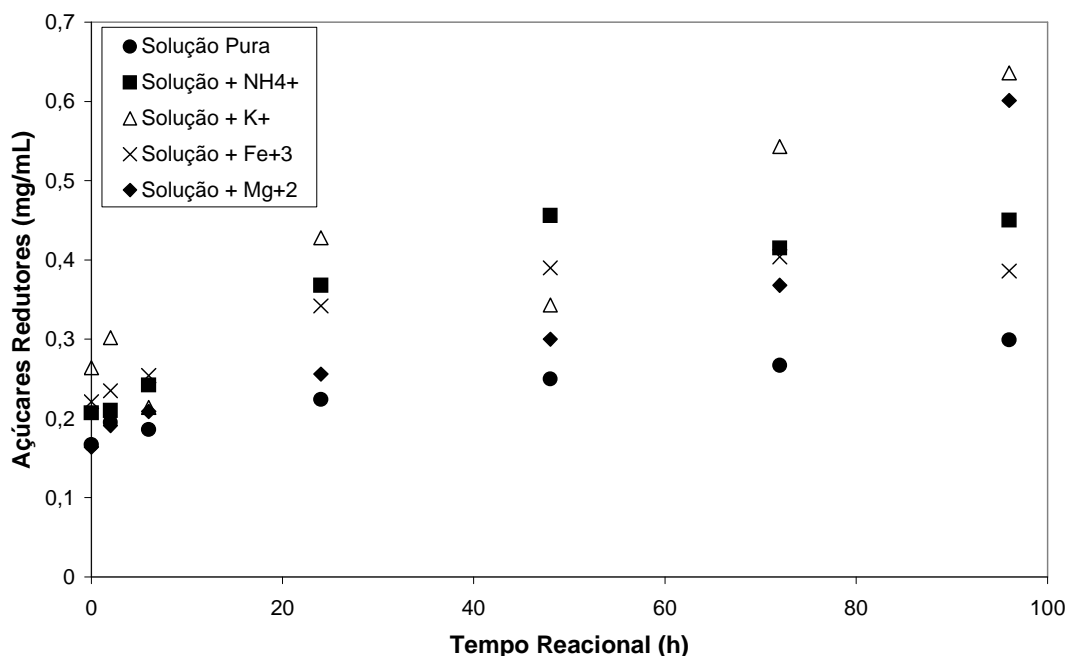


Figura 5 – Açúcares Redutores em função do tempo para os testes sem catalisador e com a presença de cátions em solução.

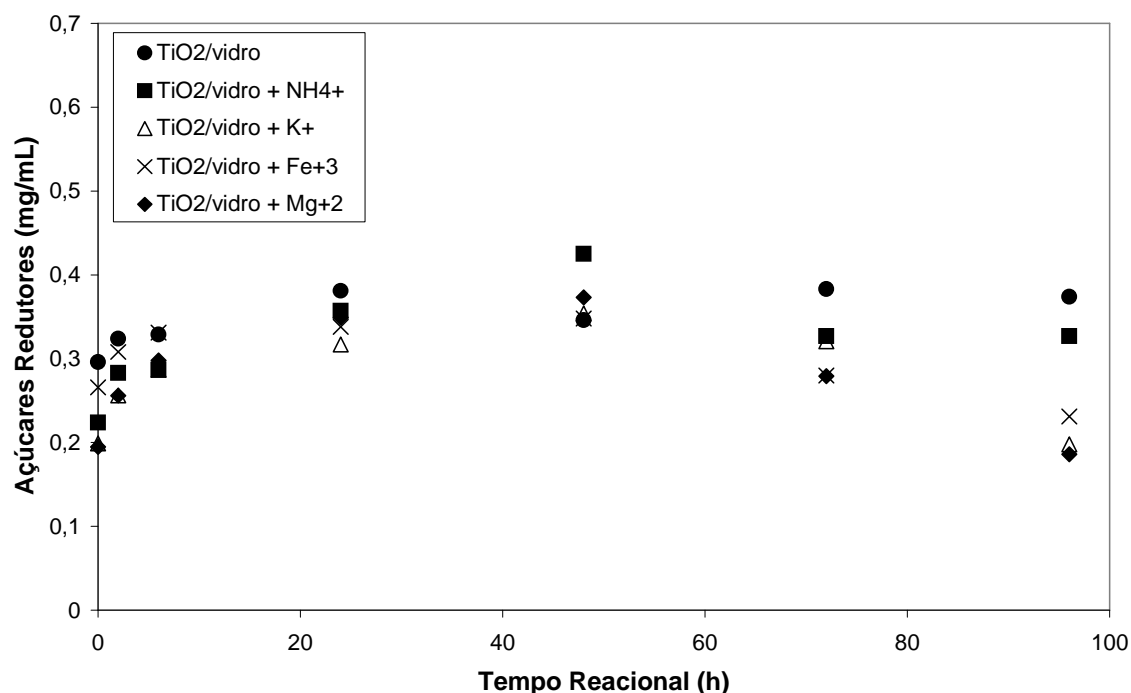


Figura 6 – Açúcares Redutores em função do tempo para os testes com TiO₂/vidro e com a presença de cátions em solução.

4 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o processo fotocatalítico é capaz de degradar soluções de sacarose, principal composto presente em diversos efluentes.

A presença de catalisador melhorou a eficiência do processo, assim como a presença de cátions, havendo um efeito sinérgico positivo entre o catalisador impregnado e os cátions, principalmente com o de Fe³⁺ (13,16% de redução de açúcares redutores e 88,85% de redução de absorvância). Já o cátion NH₄⁺ não se mostrou efetivo no tratamento fotocatalítico, nem sozinho e nem em combinação com o TiO₂/vidro.

Com 96h de reação foi possível degradar a solução caramelizada, obtendo-se resultados promissores para um catalisador impregnado e na presença de cátions, comuns em muitos efluentes industriais.

Desta forma, o estudo mostrou que é possível trabalhar com degradação fotocatalítica com catalisadores impregnados, o que viabiliza a reação em reatores tradicionais, como o de leito fixo, apenas com a inclusão de janelas para a irradiação e não há a necessidade da retirada de cátions presentes nos efluentes, pois estes podem auxiliar no processo fotocatalítico.

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.
- 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.



SANTANA, V.S.; ALBERTON, A.L.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. “*Influence of Luminous Intensity on Textile Effluent Photodegradation*”. **Acta Scientiarum Technology**, v. 27, n.1, 2005, pg. 1-6.

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.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. “*Avaliação da Atividade Fotocatalítica do Nb_2O_5* ”. **Acta Scientiarum Technology**, 2008, *in press*.

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.