

# Fotodegradação do Corante Vermelho Congo Utilizando Dióxido de Titânio

Leonardo R. Caixeta & Leonardo L. Costa

Um dos métodos e formas para o tratamento de efluentes é o uso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), juntamente com a Fotocatálise Heterogênea, que são cada vez mais utilizados, por possuir uma característica oxidante acentuada. O presente artigo tem como objetivo principal analisar e entender a fotodegradação do corante vermelho congo, encontrado em efluentes têxteis, ou seja, a degradação deste composto poluente, através da luz. A fotodegradação foi realizada através dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), com a utilização do catalisador dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e nanotubo de dióxido de titânio e radiação ultravioleta (agente ativador do processo). Esta radiação ultravioleta foi adquirida por meio de uma lâmpada vapor de mercúrio 125 W. Na tentativa de melhorar o processo de degradação do corante vermelho congo, variou-se o pH meio reacional, com intuito de verificar em qual pH o processo de degradação é mais eficiente.

**Palavras-Chave:** *Processos Oxidativos Avançados (POAs), Fotodegradação, Fotocatálise Heterogênea.*

One of the methods and forms for the treatment of effluent is the use of the Advanced Oxidativos Processes (POAs) together with the Heterogeneous photocatalysis that are each time more used, for possessing an accented oxidant characteristic. The present article has as objective main to analyze and to understand the photodegradation of the red corants the Congo found in effluents, that is, the degradation of this pollutant composition, through the light. The photodegradation was carried through in the Advanced Oxidativos Processes (POAs), with the use of the catalytic dioxide of titanium (TiO<sub>2</sub>) and nanotubs of titanium dioxide and ultraviolet radiation (activator agent of the process). This ultraviolet radiation was acquired by means of a light bulb mercury vapor 125 W. In the attempt to improve the process of degradation of the red corants the Congo, varied pH half reactional in the attempt to verify in which pH the degradation process is more efficient.

**Word-Key:** *Advanced processes Oxidatives (POAs), Photodegradation, Heterogeneous Photocatalises.*

## Introdução

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos, devido principalmente ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Estas informações geram problemas graves ao meio ambiente, sendo que as consequências podem ser observadas nas alterações, quanto à qualidade do solo, do ar e também das águas<sup>1</sup>.

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Os cuidados quanto ao uso correto e desperdícios de água em processos produtivos vêm ganhando especial atenção, devido a sua importância em processos industriais e em vários outros setores, sendo um bem que influenciará na economia de qualquer país, principalmente, países em desenvolvimento<sup>1</sup>. A contaminação e poluição do meio ambiente e das águas que o compõem, por meio dos compostos orgânicos de origem industrial, causam prejuízos e problemas à saúde do homem e prejudicam os demais seres vivos. Estes compostos orgânicos poluentes apresentam uma variedade de substâncias químicas. Consequentemente, a possibilidade de aplicação de um método de tratamento universal confiável e eficiente é descartado, abrindo possibilidades para o desenvolvimento de métodos de tratamento alternativos para a descontaminação das águas e do meio ambiente<sup>2</sup>.

Os corantes são altamente visíveis a olho nu, sendo detectáveis, em alguns casos, em baixas concentrações, 1mg/L. Estas características físico-químicas dos corantes estabelecem a esses algumas vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar grande mudança de coloração nas águas, mas pode também ser facilmente detectada para posteriores análises e processos de descontaminação<sup>4</sup>. Até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animal. Embora a indústria de corantes têxteis tenha se originado na Europa, desde o século XVI, o primeiro corante sintético foi descoberto apenas em 1856 na Inglaterra. Com a intensa inovação tecnológica ao redor de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial. Hoje a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado

aproximadamente 2000 tipos diferentes de corantes sintéticos. Desde o descobrimento do Brasil, sua história está relacionada à produção de corantes. A começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira Pau-Brasil, fonte natural de corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*). A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60% da sua demanda doméstica<sup>4</sup>.

As indústrias têxteis são os principais modelos de empresas que se destacam quanto à poluição ambiental e principalmente quanto à contaminação de efluentes. Estas utilizam corantes nos processos de pintura dos tecidos e matérias-primas similares, e um dos corantes utilizados neste processo é o corante chamado vermelho congo. Consequentemente, os resíduos gerados têm, em sua composição, os corantes utilizados no processo. O agravante principal que explica o descarte dos poluentes orgânicos, nos efluentes pelas indústrias têxteis, é o fato de que o controle e o tratamento dos efluentes são inviáveis economicamente para as empresas e indústrias, de forma que, em grande parte dos processos industriais, o descarte destes compostos é realizado sem o menor discernimento e controle<sup>10</sup>.

## O Corante Vermelho Congo

A degradação e a poluição do meio ambiente estão relacionadas com a presença de agentes tóxicos e não biodegradáveis, constituídos principalmente por compostos e substâncias orgânicas, de origem industrial e proporcionam problemas e danos aos seres vivos. Existe uma grande variedade de poluentes com diferentes composições químicas, estes podem ser tratados com diferentes métodos de descontaminação da água<sup>2</sup>.

Um destes compostos orgânicos relacionados com a degradação e poluição do meio ambiente é o corante chamado vermelho congo ou vermelho do congo, um sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico cuja fórmula molecular é  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$  e peso molecular de 696.66 g/mol. Vermelho do congo é solúvel em água, produzindo uma solução coloidal vermelha, sendo que sua solubilidade é melhor em solventes orgânicos, tais como o etanol<sup>4</sup>.

Ele tem forte afinidade com fibras de celulose, por isso mesmo, é muito utilizado na coloração de tecidos.



Entretanto, o uso de vermelho do congo na indústria de celulose foi abandonado, pois este apresenta alta toxicidade<sup>4</sup>.

O corante vermelho congo foi utilizado no presente trabalho na tentativa de sua fotodegradação, que possui ainda diversas aplicações, principalmente, dentro das indústrias têxteis<sup>4</sup>.

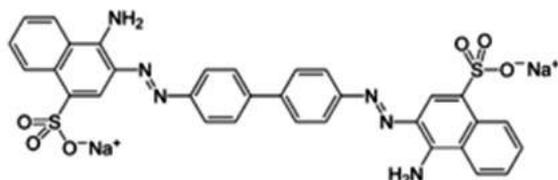


Figura 1. Fórmula estrutural do corante Vermelho Congo<sup>4</sup>.

## Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais estão relacionados com processos baseados na mudança de fase e na degradação dos poluentes. Os processos que envolvem a mudança de fase, como por exemplo, a precipitação, a coagulação, a filtração e a adsorção, são caracterizados por reduzirem o volume do meio contaminado pela transferência do contaminante, onde sua degradação não acontece. Assim, é obtida uma fase composta pela água limpa e outra pelo contaminante. Existem outros processos, chamados de processos oxidativos, estes estão baseados na degradação total dos resíduos contaminantes<sup>11</sup>.

Outro processo utilizado na descontaminação de poluentes orgânicos é a incineração, esta baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas. Possui como vantagem o fato de promover a oxidação destes compostos, sendo utilizada no tratamento de resíduos em geral. As desvantagens quanto à utilização deste método estão relacionadas ao custo e à dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas geralmente maiores que 900°C. Consequentemente, este processo mostra-se mais adequado para tratar soluções aquosas contaminadas<sup>8</sup>.

Os processos de descontaminação mais comuns

, utilizados no tratamento de efluentes têxteis, são os físico-químicos e também os processos biológicos. No entanto, estudos realizados determinam os corantes como sendo muito reativos e com fórmula estrutural química complexa, com isso, tem-se uma dificuldade quanto a sua retirada e desaparecimento das cores. Alguns processos físico-químicos, por exemplo, coagulação e floculação são desenvolvidos com o objetivo de remover a cor dos efluentes. Entretanto, esses processos e métodos apenas modificam o corante, minimizando parcialmente o problema, mas eliminam totalmente os compostos orgânicos, principais responsáveis pela contaminação<sup>12</sup>.

Um dos processos e métodos eficientes quanto à degradação dos corantes que contaminam efluentes são os Processos Oxidativos Avançados (POA), estes apresentam resultados satisfatórios quanto à degradação de poluentes orgânicos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são aplicados no tratamento de águas com os mais diversos tipos de compostos orgânicos, como por exemplo: pesticidas, herbicidas e corantes, podendo ser também utilizados no tratamento de compostos poluentes com baixo ponto de ebulição<sup>9</sup>.

## Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque, devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Têm-se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuais e solos contaminados. Este projeto tem como objetivo pesquisar e viabilizar processos de tratamento de efluentes e de água em toda sua complexidade, seja em controle de processos ou inovações para incrementar o estado da arte e propor novas alternativas de processos com maior tecnologia agregada. Para alcançar esse objetivo, desenvolvem-se os Processos Oxidativos Avançados que são utilizados para oxidar constituições orgânicas complexas encontradas na água, dificilmente degradadas biologicamente, em constituições finais mais simples<sup>5</sup>.

Neste processo de degradação, os radicais hidroxila (OH<sup>-</sup>) são gerados através de reações por oxidantes fortes, como por exemplo, ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), semicondutores (SiO<sub>2</sub>, ZnO, CdO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> e nanotubos de

TiO<sub>2</sub>), e irradiação ultravioleta (UV). Os processos oxidativos avançados podem ser homogêneos ou heterogêneos, estes acontecem devido à presença de catalisadores sólidos<sup>8</sup>.

Em muitos casos, uma oxidação parcial é suficiente para transformar alguns compostos em intermediários que sejam mais facilmente biodegradáveis. A oxidação de certos compostos pode ser caracterizada pela extensão de degradação dos produtos finais oxidados, como: degradação primária, degradação aceitável (difusão), degradação final e degradação inaceitável (fusão). Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) envolvem a geração e uso de radicais hidroxila (OH<sup>-</sup>) como forte oxidante e não seletivo para destruir compostos que não são oxidados pelos oxidantes convencionais como o oxigênio, ozônio e cloro. Não há geração de materiais secundários, não há necessidade de desfazer-se ou de regenerar materiais. Entretanto, apresenta custos elevados, tanto na sua implementação, quanto na operação. Sendo assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) devem ser empregados quando as tecnologias usuais (processos físico-químico e biológicos) não atendam aos padrões exigidos, e a escolha do processo a ser utilizado deve ser realizada com base nas propriedades químicas do efluente. Outra possibilidade de emprego é em áreas com reduzida disponibilidade de água e/ou área para implantação de Estação de Tratamento de Efluentes convencionais<sup>5</sup>.

Os processos oxidativos avançados apresentam algumas vantagens consideráveis, as quais podem ser citadas:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- Podem ser usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Apresentam forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Em muitos casos, não necessitam de um pós-tratamento;
- Degrada o contaminante e não são formados subprodutos;
- Geralmente, melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Consomem menos energia, acarretando menor custo;

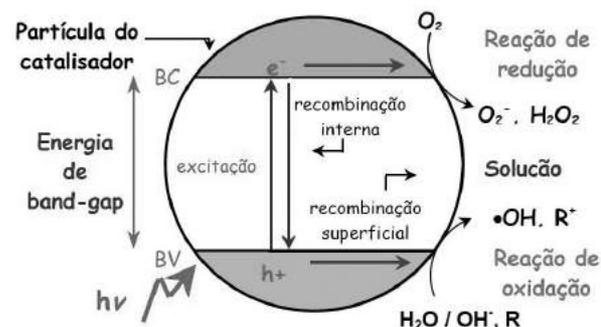


Figura 2. Esquema representativo da fotoativação do semicondutor, ocorrendo a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução<sup>5</sup>.

A literatura menciona vários trabalhos, envolvendo diversos catalisadores (semicondutores) como o SiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Entretanto, o TiO<sub>2</sub>, juntamente com nanotubos de TiO<sub>2</sub>, são os semicondutores mais ativos e os mais utilizados na fotodegradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes e nas águas<sup>8</sup>.

### PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E A FOTOATIVAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas, com o objetivo de produção de combustíveis, a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda<sup>10</sup> descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos, envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos<sup>8</sup>.

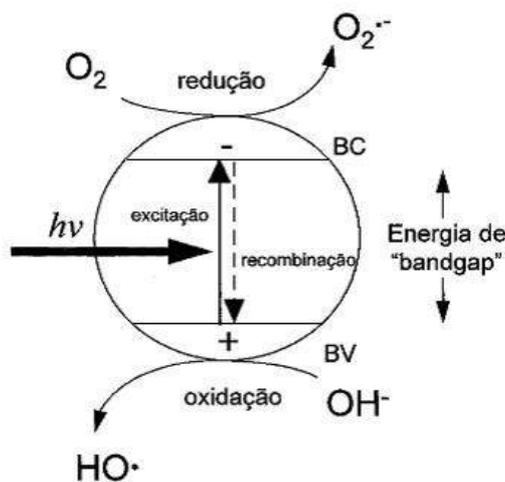
O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO<sub>2</sub>) por luz solar ou artificial<sup>8</sup>. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de bandgap<sup>1</sup>.

A absorção de fótons com energia superior à energia



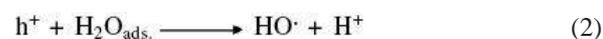
de bandgap resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor, de acordo com as seguintes informações<sup>8</sup>.

O  $TiO_2$ , por se tratar de um semiconductor, possui uma banda de valência, em que os elétrons não possuem movimento livre e uma banda de condução, em que os elétrons são livres para se moverem. Entre essas duas bandas existe uma diferença de energia, chamada de band-gap. Quando uma partícula deste semiconductor é irradiada com fótons de energia maior do que a energia de band-gap, o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ )<sup>8</sup>.



**Figura 2.** Esquema representativo da fotoativação do semiconductor, ocorrendo a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução<sup>5</sup>.

As Equações (1-6) indicam, de forma geral, o fenômeno de absorção de radiação UV do catalisador.



Mediante pesquisas<sup>7</sup> conclui-se que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2\cdot$ , etc.), formadas pela captura de elétrons fotogerados.

Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total decomposição dos poluentes, gerando  $CO_2$ ,  $H_2O$  e íons diversos. Alguns tipos de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes.



Entre as limitações do processo de fotodegradação, o espectro de absorção da amostra pode afetar o rendimento do processo, se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz<sup>8</sup>. Além da descontaminação de efluentes, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa, incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como a retirada dos odores de ambientes<sup>7</sup>.

De acordo com as classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais hidroxila, gerados durante irradiação de  $\text{TiO}_2$ , são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida. O poder bactericida do  $\text{TiO}_2$  foi comprovado na inativação de micro-organismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia Coli*<sup>8</sup>.

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começam a ser industrializadas, como: a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com  $\text{TiO}_2$ , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor; b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e autolimpantes de paredes de centros cirúrgicos; c) vidros e espelhos antiembassantes, em que a característica super-hidrofílica do  $\text{TiO}_2$  quando iluminado com luz UV, é aproveitada. Neste caso, a água espalha rapidamente, formando um filme uniforme sobre a superfície, ao invés de gotículas, evitando o embassamento; d) vidros autolimpantes para iluminação de túneis, em que a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise, mantendo, assim, o vidro sempre limpo<sup>8</sup>.

A fotocatalise heterogênea apresenta-se como um método e técnica confiável e eficiente no tratamento de efluentes e descontaminação ambiental. Este processo está baseado na formação de radicais hidroxilas por irradiação de luz ultravioleta fotocatalisada, juntamente, com um semicondutor inorgânico, no presente trabalho foram utilizados dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e nanotubos de  $\text{TiO}_2$ <sup>7</sup>.

## DIÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

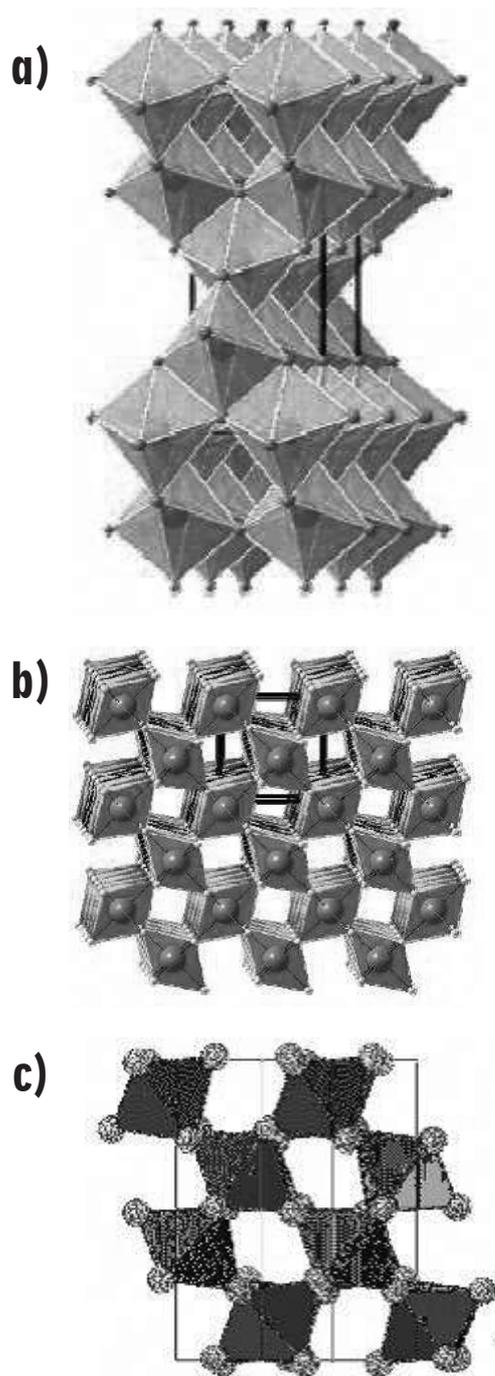
Muitas substâncias como  $\text{TiO}_2$ , CdS, ZnO,  $\text{WO}_3$ , ZnS,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podem agir como semicondutores nos processos de oxidação e redução, mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é, muitas vezes, satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $\text{Cd}_2^+$  e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  é o mais amplamente estudado, devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. O  $\text{TiO}_2$  existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite, sendo as 2 primeiras as mais comuns, inclusive são comercializadas. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos, sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de  $\text{O}_2$  em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores<sub>2</sub>.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) apresenta-se como um sólido na temperatura ambiente com ponto de fusão podendo chegar até o limite de 1800°C. Possui propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e altamente estável, característica esta que permite ser usado em aplicações de fotodegradação<sup>2</sup>.

Os compostos de  $\text{TiO}_2$  têm sua atividade fotodegradativa influenciada negativamente, pois sua energia de band-gap fica em torno de 3.2 e V, correspondendo a uma absorção no ultravioleta. Isso limita a eficiência dos compostos sensíveis ao  $\text{TiO}_2$ , pois a radiação ultravioleta corresponde somente a uma pequena parte da energia solar. Com isso, teve-se a necessidade de realizar modificações na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , o que poderia levar a uma menor diferença de energia entre as bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC)<sup>6</sup>.

## NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

Um material que também se estrutura em camadas e tem propriedades muito interessantes é o dióxido de titânio. Por apresentarem uma função trabalho alta e absorverem na região ultravioleta do espectro, cristais de  $\text{TiO}_2$  têm um grande potencial de aplicação em células solares, como agentes fotocatalíticos, e até em

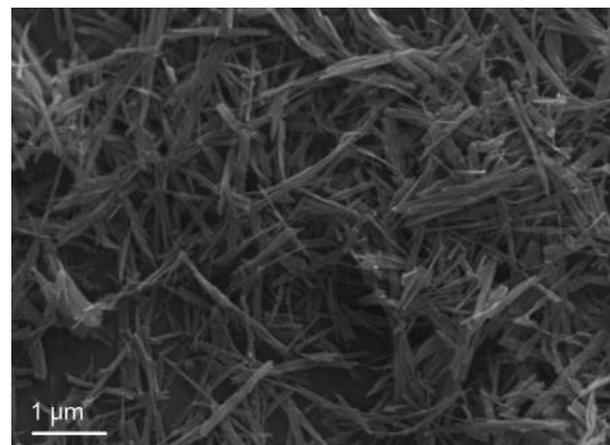


**Figura 4.** Esquema representativo das formas alotrópicas do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). **A)** Anatase – forma alotrópica do TiO<sub>2</sub> que é produzida comercialmente. **B)** Rutile – forma alotrópica do TiO<sub>2</sub> que é produzida comercialmente. **C)** Brookite – forma alotrópica do TiO<sub>2</sub>.

dispositivos destinados a gerar hidrogênio através de hidrólise. Em 1998, através de uma técnica hidrotérmica sintetizaram nanotubos de TiO<sub>2</sub> <sup>6</sup>.

A atividade catalítica de compostos de TiO<sub>2</sub> em geral, é prejudicada pelo fato de a energia de band-gap desse material ficar em torno de 3,2 eV, correspondendo a uma absorção no ultravioleta. Isso limita a eficiência de dispositivos fotossensíveis baseados em TiO<sub>2</sub>, pois a radiação ultravioleta corresponde a apenas 8% da energia solar. Seria conveniente trazer a absorção ótica para a região do visível, que representa 45% da energia solar. Alguns pesquisadores vêm tentando isso através da introdução de modificações na estrutura do TiO<sub>2</sub>, o que poderia levar ao estreitamento da energia entre os orbitais. Os resultados indicam um aumento da atividade catalítica, da absorção ótica entre 500 a 450 nm e a redução da energia de band-gap em torno de 2,90 eV <sup>6</sup>.

A síntese dos nanotubos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é realizada a partir do aquecimento da mistura de partículas de TiO<sub>2</sub>, uma solução aquosa de NaOH concentrada. Em seguida, observa-se a estrutura do material formado em um microscópio de transmissão eletrônica, em que este revela a existência de estruturas cilíndricas e multicamadas <sup>6</sup>.



**Figura 5.** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os nanotubos de dióxido de titânio <sup>6</sup>.



## Influência do PH na Fotodegradação de Corantes Orgânicos

A fotodegradação do corante vermelho congo pode ser influenciada pela variação do pH do meio reacional. Um processo oxidativo avançado pode sofrer alteração em função do pH por uma série de motivos: ele pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência<sup>3</sup>. Este trabalho tem por objetivo analisar e compreender a fotocatalise heterogênea e a fotodegradação do corante vermelho congo, utilizando processo oxidativo avançado com auxílio dos semicondutores dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e nanotubo de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Para ativar este semiconductor, foi utilizado um agente ativador do processo de degradação, radiação ultravioleta (UV) gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

## Metodologia

### CONSTRUÇÃO DO REATOR

O fotorreator foi construído a partir de um recipiente cilíndrico em aço inoxidável de 42 cm de altura, 22 cm de diâmetro. Na tampa do recipiente, foi fixado um soquete para lâmpadas de 30 mm, no qual foi colocada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo de proteção. Na mesma tampa, foram feitos dois orifícios para a passagem dos cabos elétricos. Esta tampa permite a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W. A lâmpada de vapor de mercúrio atingiu a temperaturas de aproximadamente 200°C. Para a diminuição da temperatura do reator, foi colocado um ventilador de 12 V e 2 A na lateral do cilindro na altura da lâmpada (18cm da tampa), e foram confeccionados diversos orifícios na tampa do sistema para a refrigeração do reator. Na base do recipiente cilíndrico, foi colocada uma chapa aquecedora com agitação magnética para homogeneizar a solução durante o experimento.



Figura 6. Representação esquemática do fotorreator<sup>9</sup>.



Figura 7. Fotorreator em funcionamento utilizado no experimento de degradação do corante vermelho congo (próprio autor, 2010).

## Síntese dos Nanotubos de Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O dióxido de titânio em pó foi utilizado para a criação dos nanotubos de titânio. Utilizou-se 2g  $\text{TiO}_2$  em pó e foram adicionadas a 25mL de uma solução aquosa



de NaOH 10 mol/L e levados em autoclave. O sistema foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 1700°C por um período de 72 h. Após esse período, deixou-se o sistema em repouso até que a temperatura ambiente fosse atingida. Em seguida, o produto obtido foi lavado com água e filtrado a vácuo. O precipitado obtido foi adicionado a 500mL de solução aquosa de HCl a um pH igual a 2 e agitada por um período de 4h. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes. O pó obtido por este procedimento foi seco em estufa a 110°C.

### **CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)**

O produto final do procedimento anterior, ou seja, os nanotubos de TiO<sub>2</sub> foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo EVO 50, metalizador Baltec modelo SCD 050. As medidas de área superficial foram realizadas em um Analisador Quantacrome Nova 2200.

### **FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO**

Preparou-se uma solução, chamada solução estoque do corante vermelho congo de concentração igual de 1x10<sup>-4</sup>mol/L. Esta foi estocada em um frasco âmbar de capacidade igual a 1000mL para que a solução estoque não sofresse degradação da luz. Em seguida, diluiu-se a solução estoque do corante vermelho congo para uma concentração de 1x10<sup>-5</sup>mol/L.

Logo após, submeteu-se uma amostra do corante à fotodegradação, junto ao reator, cujo volume utilizado foi igual a 150mL por um período de 190 minutos. Para isso, adicionou-se um volume de 150mL da solução diluída de concentração 1x10<sup>-5</sup>mol/L em um béquer de 800mL e em seguida adicionou-se ao sistema 0,15g de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (catalisador). Após estes procedimentos, todo o sistema foi colocado em uma chapa aquecedora com agitação magnética no interior do fotorreator para posterior degradação com auxílio da lâmpada de mercúrio de 125W. Durante o processo, em intervalos de tempo de 3 em 3 minutos, em seguida de 15 em 15 minutos com um total de 17 amostras até a amostra contida dentro do becker, junto

ao reator, apresentasse coloração branca, retivam-se pequenas alíquotas de aproximadamente 8mL em tubos de ensaio com capacidade de 15ml para futuras análises em espectrofotômetro, com o objetivo de se determinar a influência do fator tempo no processo de fotodegradação do corante.

Posteriormente, realizou-se este procedimento, utilizando a mesma solução estoque do corante vermelho congo de concentração igual de 1x10<sup>-4</sup>mol/L. Em seguida, diluiu-se a solução estoque do corante vermelho congo para uma concentração de 2,5x10<sup>-6</sup>mol/L.

Logo após, submeteu-se uma amostra do corante à fotodegradação, junto ao reator, cujo volume utilizado foi igual a 200mL por um período de 175 minutos. Para isso, adicionou-se um volume de 200mL da solução diluída de concentração 2,5x10<sup>-6</sup>mol/L em um béquer de 800mL e, em seguida, adicionou-se ao sistema 0,1g de nanotubos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (catalisador). Após estes procedimentos, todo o sistema foi colocado em uma chapa aquecedora com agitação magnética no interior do fotorreator para posterior degradação com auxílio da lâmpada de mercúrio de 125W. Durante o processo, em intervalos de tempo de 3 em 3 minutos, em seguida de 15 em 15 minutos, com um total de 17 amostras até a amostra contida dentro do becker, junto ao reator, apresentasse coloração branca, retivam-se pequenas alíquotas de aproximadamente 8mL em tubos de ensaio com capacidade de 15mL para futuras análises em espectrofotômetro, com o objetivo de se determinar a influência do fator tempo no processo de fotodegradação do corante.

Por fim, submeteu-se a solução do corante vermelho congo à fotodegradação, mas não foi utilizado nenhum dos semicondutores. Estas amostras foram analisadas em espectrofotômetro.

## **Análise em Espectrofotômetro**

A determinação da concentração após a fotodegradação por espectrofotometria foi realizada, utilizando-se para esta análise quantitativa o espectrofotômetro Biospectro modelo SP-22.

De acordo com a literatura pesquisada, o corante vermelho congo absorve, no máximo, um comprimento de onda igual a aproximadamente 510nm.





**Figura 8.** Espectrofotômetro Biospectro modelo SP-22 utilizado na análise espectrofotométrica do  $\text{TiO}_2$

## Análise e Determinação da Influência do pH na Fotodegradação

Na determinação da influência do pH nas amostras do corante vermelho congo, foi utilizado o pHmetro QUIMIS modelo Q-400A, variando-se o pH das amostras do corante nos seguintes intervalos: 2, 4, 6, 8 e 10. Para realizar estas variações de forma correta, utilizaram-se soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio na concentração de 0,01 mol/L e 0,1 mol/L, respectivamente. A influência do pH no processo de degradação do corante vermelho congo foi determinada, utilizando-se 75 mL da solução aquosa do corante, tanto para o semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), quanto para nanotubos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), em que a massa utilizada dos semicondutores para ambos os procedimentos foi de 0,05g. Em seguida, atingia-se o pH de interesse, por exemplo, pH 2, utilizando as soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio e, em seguida, submetia-se a solução do corante vermelho congo a uma exposição no fotorreator de 15 minutos. Em seguida, retirava-se uma alíquota de aproximadamente 10 mL em um tubo de ensaio de capacidade de 20 mL para posteriores análises em espectrofotômetro e realizava-se a exposição da amostra do corante no fotorreator, desta vez em outro pH por 15 minutos.



**Figura 9.** pHmetro QUIMIS modelo Q-400A utilizado na análise de fotodegradação do corante vermelho congo por influência do pH do meio reacional (próprio autor, 2010).

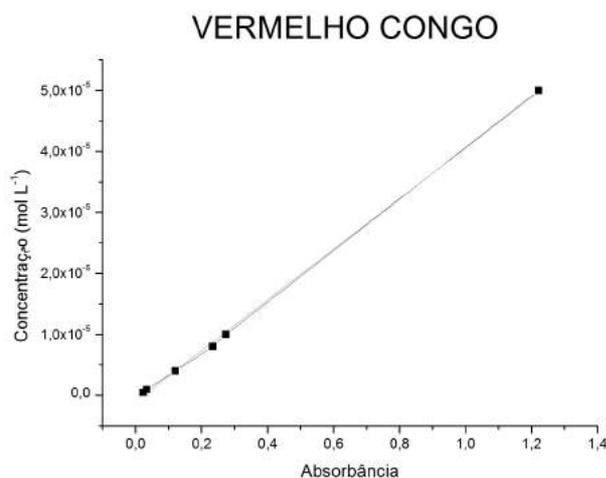
## Resultados e Discussões

### FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO

De acordo com os procedimentos experimentais realizados, foram obtidos os seguintes resultados: as amostras na presença de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) apresentaram perda da coloração original. As amostras na presença de nanotubo de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) perderam grande parte de sua coloração, enquanto que as amostras que não possuíam os catalisadores, mantiveram sua cor inicial. Após a coleta das amostras das soluções do corante vermelho congo, estas foram levadas para análises no espectrofotômetro para se determinar a concentração das soluções. Os resultados foram obtidos por meio de curvas analíticas de soluções com concentrações conhecidas do corante vermelho congo, por meio do Software OriginPro versão 8.0.



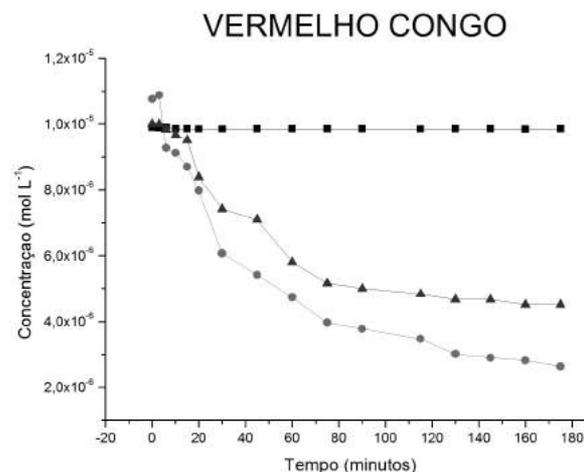
A curva analítica padrão, estabelecida por meio das soluções do corante vermelho congo de concentrações conhecidas e definidas, foram obtidas por meio do Software OriginPro 8.0. Este gráfico, contendo a equação da reta em função da concentração padrão ( $C = 4,15 \times 10^{-5} \cdot A - 9,45 \times 10^{-7}$ ), em que a variável A representa os valores de absorvância que apresentou valor máximo de absorvância igual a 510nm para o corante vermelho congo e outros resultados, como por exemplo, a regressão linear, que apresentou resultado igual a  $R = 0,99904$ , ou seja, o gráfico que representa os valores padrões de concentrações do corante vermelho congo explica em 99,9% de confiabilidade a relação direta entre concentração das soluções e suas respectivas absorvâncias.



**Figura 10.** Gráfico representando a curva analítica padrão para o corante vermelho congo (próprio autor, 2010).

Através das concentrações padrões e da equação da reta, calcularam-se as concentrações das amostras após suas respectivas degradações ao longo de determinados intervalos de tempo com a presença ou ausência dos semicondutores.

A fotodegradação com uso de nanotubos de dióxido de titânio apresenta resultados menos satisfatórios e menos



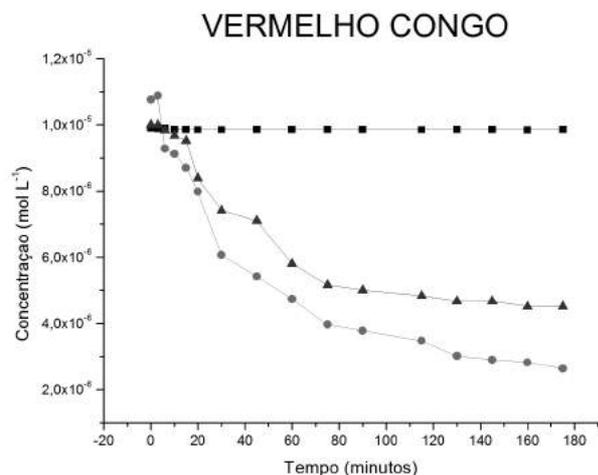
**Figura 11.** Gráfico representando a fotodegradação do corante vermelho congo em função da irradiação da lâmpada de vapor de mercúrio de 125W com raios UV na ausência do semiconductor (A), na presença de nanotubos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (B) e na presença de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (C) (próprio autor, 2010).

eficientes na degradação do corante vermelho congo que dióxido de titânio propriamente dito. Uma explicação para tal comportamento dos semicondutores é que o nanotubo apresenta uma área superficial aproximadamente três vezes maior que o dióxido de titânio, o que teoricamente melhoraria o processo de fotodegradação. Por outro lado, o dióxido de titânio apresenta uma suspensão em solução, deixando as partículas do catalisador dispersas por toda a extensão da solução e, com isso, a radiação atinge mais superfícies catalíticas. Os nanotubos possuem uma vantagem que é seu fácil reaproveitamento no meio reacional, pois o dióxido de titânio é altamente disperso no meio reacional, mas a maior eficiência do dióxido de titânio na degradação do corante vermelho congo em relação aos nanotubos de dióxido de titânio é muito pequena quando comparados os valores das concentrações, assim como, os resultados nos gráficos.

Por fim, variou-se o pH da solução, contendo o corante vermelho congo, para se ter a certeza da influência do pH do meio reacional na fotodegradação. Os gráficos abaixo mostram a degradação do corante vermelho congo em diferentes pH em presença dos semicondutores dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e nanotubos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

Os resultados, de acordo com o gráfico, mostram que em meio ácido, especificamente em pH=2, a





**Figura 12.** Gráfico representando a fotodegradação do corante vermelho congo em diferentes faixas de pH com a presença do semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e nanotubos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (próprio autor, 2010).

fotodegradação com nanotubo de dióxido de titânio obteve maior rendimento. O maior rendimento da fotodegradação, com variação de pH, observado para o dióxido de titânio, também é em torno de  $\text{pH}=2$ .

Ao final, observou-se que o nanotubo de  $\text{TiO}_2$  apresentou maior rendimento que o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

## Conclusão

Mediante pesquisas, observou-se que o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes é necessário para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle.

Por meio de estudos e experiências realizadas, pode-se observar que a fotocatalise heterogênea apresenta grande importância como método de descontaminação em fase aquosa e gasosa, considerando vários fatores que vão desde sua eficiência, até o custo envolvido no processo. Sendo assim, concluiu-se que, embora a fotocatalise heterogênea seja relevante quanto ao processo de degradação dos

corantes poluidores dos meios aquosos, a adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando à minimização da geração de resíduos, é, além de útil, uma forma estratégica para garantir a melhor qualidade do meio ambiente, o que é fundamental para a sociedade nos dias de hoje.

## Referências

1. Nogueira, R.F.P. E Jardim, W.F. (1997). *Química Nova*, v. 21, p. 69-74.
2. Mozeto, A. A.; Jardim, W. F. (2002). *Química Nova*, v. 25, p. 7-11.
3. Oliveira, J. L. (2006). Dissertação (Mestrado), Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, p. 83.
4. Guaratini, C. C. I. E Zanoni, M. V. B. (2000). *Química Nova*, v. 23, p. 71-78,
5. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota L. T.; Duran, N. (2000). *Química Nova*, v. 23, p. 504-511,
6. Lino, A. A. (2007). Dissertação (Mestrado), Departamento de Física, Universidade Federal De Minas Gerais, p. 61.
7. Montagner, C.C.; Paschoalino, M.; Jardim, W.F. (2005). *Caderno Temático*, p. 4.
8. Teixeira, C.P.A.; Jardim, W.F. (2004).
9. Prado, A.G.S.; Faria, E.A.; Souza, J.R.; Torres, J.D.; (2006) .p.182-202.
10. Prado, A.G.S.; Souza, J.R.; Bolzon, L.B.B. (2006). *Revista Brasileira de Ensino de Química*, p. 25-32.
11. Santos, S.K.; (2007). Dissertação (Mestrado), UFRJ. p. 15-21
12. Araújo, F. V. F.; Yokoyama, L. (2006). *Química Nova*, v. 29, p. 11-14.

**Leonardo R. Caixeta\* &  
Leonardo L. Costa**

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, 75113-630, Anápolis-GO, Brasil.

\*E-mail: leonardor.senai@sistemafieg.org.br