

Fotodegradação de Azul de Metileno por Óxidos Incorporados em Argila Sintética.

Péricles J. H. C. Lemos, Tatiana Batista & Douglas S. Machado

Neste trabalho a fotodegradação do azul de metileno foi realizada pela luz solar em presença de argila Laponite RD modificada com óxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO). Os óxidos foram incorporados na argila por dispersão em água, e após, aquecimento em 600 °C por duas horas. Em uma solução de azul de metileno foi adicionada uma quantidade controlada de argila modificada e exposta à luz solar por seis horas. As cinéticas observadas seguem uma reação de primeira ordem para todas as experiências. Foi observado um aumento na taxa de degradações nas reações em comparação com os experimentos feitos sem a argila modificada ou com o uso de óxidos puros. Nenhuma reação na ausência de luz foi observada. A constante de primeira ordem foi determinada, demonstrando claramente o aumento na velocidade da reação.

Palavras-chave: *Resíduos Químicos; Tratamento de Resíduos; DQO, Metais Pesados.*

In this work the photodegradation of methylene blue was carried out by solar light in the presence of titanium oxide (TiO₂) and zinc oxide (ZnO) modified Laponite RD clay. The oxides were incorporated in the clay by dispersion in water followed by heating at 600 °C by two hours. In a solution of methylene blue was added a controlled amount of modified clay and exposed in solar light for six hours. The kinetics observed follows a first order reaction for all experiments. Was observed an increase in the rate of degradation reactions in comparison with the experiments made without the modified clay or with the use of pure oxides. No reaction in absence of light was observed. The first order rate constant was determined, clearly demonstrating the increase of rate reaction.

Keywords: *Chemical Waste; Waste treatment; COD; Heavy Metals.*

Introdução

O crescimento populacional das últimas décadas tem gerado uma grande demanda por alimentos e produtos industrializados, sendo que o uso excessivo de defensivos agrícolas para a produção de alimentos e a geração de resíduos industriais, (em alguns casos corantes de indústrias têxtil) vem causando grandes danos ao meio ambiente. O desenvolvimento de novas tecnologias visando amenizar ou eliminar esses contaminantes do meio ambiente é de suma importância¹⁻². Uma das maneiras de se diminuir a concentração de contaminantes orgânicos é a mineralização das moléculas por fotocatalise heterogênea (POAs), visando-se obter como produto final CO_2 e H_2O . Esse processo se inicia quando um semicondutor (neste trabalho TiO_2 e ZnO) em solução, absorve um fóton com energia igual ou superior ao seu bandgap, excitando um elétron para a camada de condução, e as vacâncias remanescente interagem com água e grupos hidroxilas, gerando o radical hidroxila (OH^*)³.

Essa técnica foi apresentada pela primeira vez em 1983, com a mineralização de clorofórmio por TiO_2 em suspensão. Desde então a fotocatalise tem sido estudada como uma forma de diminuir a concentração de contaminantes orgânicos, devido a versatilidade do uso da luz solar como iniciador da reação⁴. O TiO_2 tem sido bastante utilizado, devido suas características tais como a alta atividade fotoquímica, não toxicidade, ampla faixa de pH, estabilidade em meios aquosos e baixo custo. A atividade fotocatalítica dependente da morfologia do cristal, anatase e rutilo, sendo apontado em pesquisas que a última tem menor atividade, dependendo do substrato utilizado para que ocorra a reação⁴.

Uma forma de melhorar a atividade catalítica desses óxidos na degradação das moléculas orgânicas, consiste na incorporação do óxido em partícula de argila. Os argilominerais apresentam grande aplicabilidade tecnológica devido a propriedades peculiares como capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial elevada devido às dimensões nanométricas de suas partículas^{5,6}. Neste trabalho, foi avaliada a atividade

fotocatalítica dos óxidos de titânio e zinco incorporados em partículas da argila Laponita RD na degradação do corante azul de metileno.

Metodologia

Os catalisadores foram sintetizados de acordo com a técnica proposta por Cervantes³ com adaptações. Preparou-se um gel para cada óxido (TiO_2 e ZnO), adicionando-se 0,50 ml de NH_4OH , 0,50 ml de H_2O_2 e 0,010 g de óxido, solubilizados em água até o volume total de 40,0ml. A amostra permaneceu em agitação magnética por 12 horas. Preparou-se uma suspensão de argila Laponita-RD 2,5 g/L em meio aquoso. A suspensão permaneceu sob agitação magnética por 24 horas, para dispersão total da argila. Em seguida adicionou-se 5,0ml de cada gel em volumes de 150 ml da suspensão de argila e submetidas novamente a agitação magnética por 12 horas. Posteriormente, as amostras foram calcinadas por duas horas à 600°C . As amostras foram denominadas de XPT (Laponita modificada com TiO_2) e XPZ (Laponita modificada com ZnO). Os ensaios de fotodegradação foram realizados com irradiação solar por seis horas em dia claro, sendo a absorvância monitorada em intervalos de uma hora. Uma amostra de corante na presença de TiO_2 , ZnO , XPT e XPZ foi armazenada ao abrigo da luz e sua absorvância avaliada.

Resultados e Discussão

Para a avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos e também dos fotocatalisadores (XPT e XPZ) sintetizados foram realizadas medidas de absorvância em intervalos de uma hora das amostras tanto expostas a luz solar quanto as que foram mantidas abrigadas da luz. Nas Figuras 1 e 2 observa-se a fotodegradação do azul de metileno na presença do óxido puro. Observa-se que não há variação significativa da absorvância na ausência de luz, ao passo que na presença de luz observa-se uma diminuição significativa da absorvância. Quando o gráfico é feito em função de \ln , observa-se uma linearidade típica de reações de primeira ordem, sendo a constante de velocidade determinada pela inclinação da reta (Tabela 1).

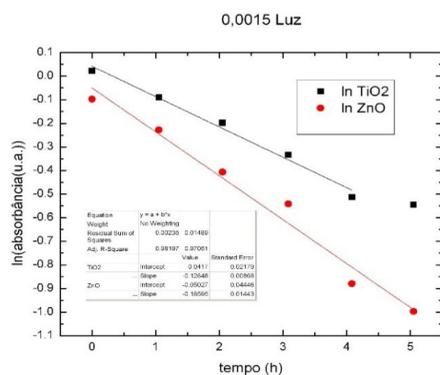


Figura 1. ln a absorbância em função do tempo para solução de azul de metileno na presença dos óxidos de zinco e titânio expostas a luz solar

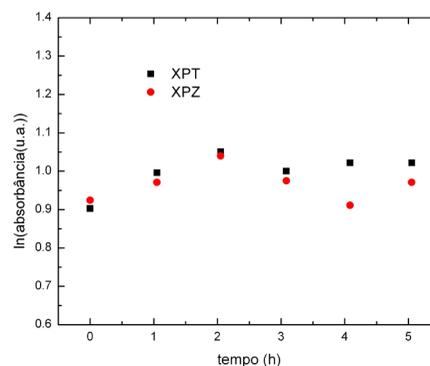


Figura 4. absorbância das amostras mantidos ao abrigo da luz solar

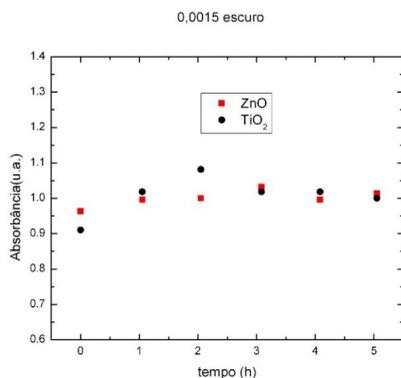


Figura 2. Absorbância das amostras mantidas ao abrigo da luz solar.

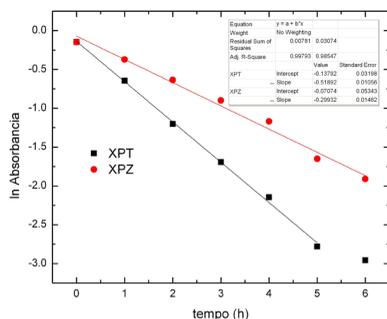


Figura 3. ln a absorbância em função do tempo para solução de azul de metileno na presença dos fotocatalisadores XPT e XPZ expostas a luz solar.

Quando as argilas modificadas com óxido (XPT e XPZ) foram utilizadas, o resultado obtido pode ser visualizado nas Figuras 3 e 4. Novamente não foi observada reação naps amostras abrigadas da luz, excluindo efeitos de adsorção. A reação apresenta de primeira ordem, sendo o valor das constantes de velocidade apresentados na Tabela 1. De acordo com os resultados obtidos, todas as amostras estudadas, na presença e na ausência de catalisador seguem uma cinética de primeira ordem, sendo o valor da constante de velocidade determinado utilizado para comparar os sistemas apresentado na Tabela 1. Foi observado que os catalisadores sintetizados aumentaram a velocidade de degradação quando comparados aos óxidos puros ou ao processo não catalisado.

Tabela 1. Valores de k medidos para os diferentes sistemas de fotodegradação.

Sistema	k / h-1
Azul de metileno	0,1531
Azul de metileno +ZnO	0,1859
Azul de metileno +TiO ₂	0,1265
Azul de metileno +XPT	0,5190
Azul de metileno +XPZ	0,2993

Conclusões

Os fotocatalisadores de argila Laponita RD foram sintetizados e caracterizados, sendo sua eficácia testada em ensaios de fotodegradação com luz solar do corante azul de metileno. Foi observado que a argila modificada aumenta a velocidade de degradação do corante quando comparado ao óxido puro.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Professor Alexandre Pancotti e ao Laboratório de Física da Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí e ao CNPq e Colormix Pigmentos.

Referências Bibliográficas

1. Mattos, L. M. et. al., Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. *Pesticidas: Revista de eco toxicologia e meio ambiente*, v. 9, p.103-124, **1999**.
2. Rossetto, E. et. al., Bentonites impregnated with TiO₂ for degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, v.48, p. 602-606, **2010**.
3. Cervantes, T. N. M. et. al., Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, **2009**.
4. Ziolli, R. L. et. al., Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova* v.21,n.3 p. 319-325, **1998**
5. Teixeira Netto, E. et. al., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n.3, p. 809-817, **2009**
6. Galeano, L. A. et. al., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, n. 1-2, p. 271–281, **2010**.

Péricles J. H. C. Lemos*,
Tatiana Batista & Douglas S.
Machado

Unidade Esp. de Ciências Exatas e da Terra Universidade Federal de Goiás
– Regional Jataí

*E-mail: periclesjk@gmail.com,