



ESTUDO DOS PÓS CERÂMICOS MgTiO_3 NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTES TÊXTEIS

Gustavo Giuriatti¹

Elídia Aparecida Vetter Ferri²

Rubiane Ganascim Marques³

Ana Maria Lima Ferrari⁴

Cíntia Andréia Alves Pereira⁵

Marcio Barreto Rodrigues⁶

RESUMO

O efluente têxtil tem alta intensidade de cor e grande concentração de contaminantes orgânicos geralmente não sendo totalmente degradado através dos tratamentos convencionais, necessitando assim de um tratamento avançado como o de fotocatalise heterogênea. O material cerâmico tipo peroviskita MgTiO_3 é um semicondutor que tem características que possibilita sua utilização como um fotocatalisador. O presente trabalho tem como objetivo estudar a degradação de efluente têxtil utilizando a peroviskita MgTiO_3 como fotocatalisador. O MgTiO_3 mostrou-se eficiente tanto para degradação de solução sintética de corante quanto para o efluente têxtil, mostrando ser um potencial fotocatalisador.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise. Efluente Têxteis, Peroviskitas

POST OF CERAMIC MgTiO_3 STUDY ON THE DETERIORATION OF COLOURS PHOTOCATALYTIC TEXTILES

¹Graduando de Química Bacharelado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
gustavo_gg14@hotmail.com.

²Doutora em Química Inorgânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
eferri@utfpr.edu.br

³Doutora em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
rubianegm@gmail.com

⁴Doutora em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

⁵Graduando de Química Bacharelado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
cintiaaap@hotmail.com

⁶Doutor em Biotecnologia industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
marciorodrigues@utfpr.edu.br

**ABSTRACT**

The textile effluents have high color intensity and high concentration of organic contaminants often are not fully degraded by conventional treatments, thus requiring an advanced treatment such as heterogeneous photocatalysis. The ceramic type perovskite MgTiO_3 is a semiconductor material having characteristics that allows its use as a photocatalyst. This work aims to study the textile effluent degradation using perovskite MgTiO_3 as a photocatalyst. The MgTiO_3 was efficient for both synthetic dye solution to the textile degradation as effluent proved to be a photocatalyst potential.

PALAVRAS-CHAVE: Photocatalysis. Effluent Textiles, Perovskites

PUESTO DE ESTUDIO MgTiO_3 CERÁMICA EN EL DETERIORO DE TEXTILES FOTOCATALÍTICAS COLORES

RESUMO

Los efluentes textiles tienen una alta intensidad de color y una alta concentración de contaminantes orgánicos a menudo no están totalmente degradados por los tratamientos convencionales, por lo que requiere un tratamiento avanzado como fotocatálisis heterogénea. El tipo de cerámica perovskita MgTiO_3 es un material semiconductor que tiene características que permiten su uso como un fotocatalizador. Este trabajo tiene como objetivo estudiar la degradación de la materia textil de efluentes utilizando perovskita MgTiO_3 como fotocatalizador. El MgTiO_3 era eficiente tanto para solución de colorante sintético a la degradación textil como efluente resultó ser un potencial fotocatalizador.

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis. Textiles Efluentes, Perovskitas.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a poluição do meio ambiente devido ao descarte de efluentes industriais tem crescido gradativamente. Os resíduos produzidos são diversos, podendo conter poluentes tóxicos e cancerígenos. Entre as indústrias o setor têxtil, é uma indústria que produz alta quantidade de efluente. Isto, ocorre por conta da alta demanda de água para seus processos, gerando assim, uma grande quantidade de efluentes industriais. Estes são caracterizados por uma alta quantidade de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, sendo o principal componente as moléculas corantes complexas (SALGADO et al., 2009).

Os efluentes têxteis caracterizam-se principalmente por serem coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam nas fibras no processo de tingimento (ZAMORA; et al., 2002). Dentre os compostos destinado para o tingimento tem-se mais de 10 mil diferentes corantes e pigmentos são usados nas indústrias, o que representa um consumo anual cerca de 735 tons no mundo e 26.500 tons no Brasil (GUARATINI, 2000).



O tratamento de efluente têxtil tem sido considerado uma das mais importantes categorias de controle da poluição da água, devido à alta intensidade de cor e grande concentração de contaminantes orgânicos (Lee. et al., 1999). A carga química dos efluentes de tingimento varia não somente em função da química do processo, mas também com a operação, isto é, se é contínua ou batelada.

O principal tratamento empregado são os tratamentos primários e secundários, muitas vezes apresentando-se ineficiente para a remoção de coloração.

Uma alternativa para o tratamento destes efluentes está no tratamento através dos Processos Oxidativos Avançados (POA) os quais são definidos como processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Polezi, 2003). Os processos de oxidação avançada (POA), são usados para oxidar os componentes orgânicos complexos encontrados em águas residuais que são difíceis de degradar biologicamente em produtos finais mais simples (Metcalf&Eddy, 2003),.

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que tem como base a irradiação de um material semicondutor. O início do processo ocorre com a irradiação do semicondutor a qual a energia de radiação tem que ser igual ou superior à sua energia de “band gap”, para que ocorra a absorção de fótons e a geração de pares elétron-lacuna, os quais se dissociam em elétrons livres na banda de condução e lacunas na banda de valência com potencial para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água ou efluente adsorvido (HERRMANN, 1999; NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Os radicais hidroxilas são altamente oxidantes, e reagem com compostos orgânicos, podendo levar a mineralização completa dos mesmos.

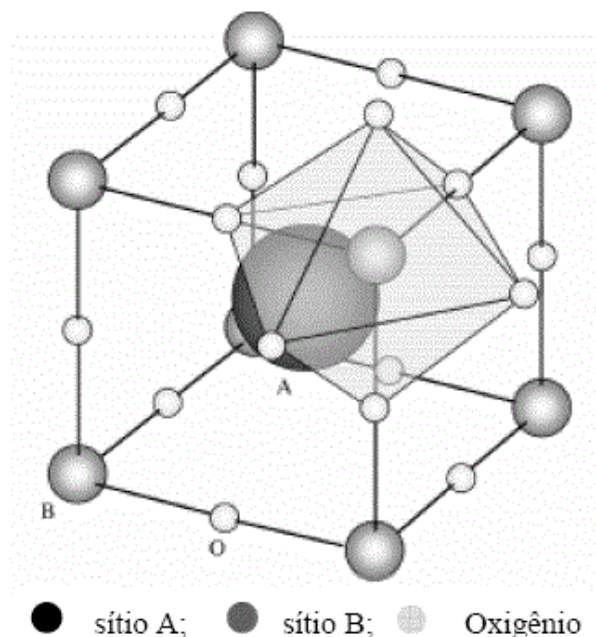
Como fotocatalisadores podem ser utilizados TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 dentre outros (Marques, 2005). Uma alternativa a esses catalisadores são as perovskitas a qual é classificada como um material cerâmico (CALLISTER, 2007).

O mineral perovskita, CaTiO_3 , foi descoberto pelo químico alemão mineralogista Gustav Rose no ano de 1839, que homenageou Lev Alexeyevich Perovskite. Desde então tem se empregado o nome “perovskita” para designar a maioria dos compostos sintéticos e naturais, que se assemelham a estequiometria e



estrutura do CaTiO_3 (KNAPP, 2006). A perovskita tem a estequiometria do tipo ABO_3 , em que “A” pode ser um metal de terra rara, da família dos alcalinos, alcalinos terrosos ou pode ser íons grandes (desde que possam ser acomodados em sítio octaédrico) que possuem caráter mais iônico e são denominados como modificadores de rede, os íons “B” podem ser íons de metais de transição 3d, 4d e 5d, possuem caráter mais covalente e são denominados formadores de rede (FREITA; et al, 2004).

Figura 1 Estrutura ideal de perovskita ABO_3 (SILVIA J.W. et al.,2007)



Os óxidos dos metais de transição com estrutura do tipo perovskita (ABO_3) tem sido muito estudada nos últimos anos, devido às suas propriedades físico-químicas que incluem propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas (SANTOS F. C. H., 2011).

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a sintetização do pó cerâmico MgTiO_3 pelo método dos precursores poliméricos e aplicação do mesmo como



fotocatalisador para decomposição do corante azul reactive (QR-19) bastante utilizado pelas industriais têxteis.

METODOLOGIA

No presente trabalho, foi utilizado o método dos precursores poliméricos para sintetizar o pó cerâmico, para ser utilizado na catálise heterogênea na decomposição do corante QR-19.

Para a síntese da matéria utilizou-se acetato de magnésio tetra hidratado, $C_4H_6Mg \cdot 4H_2O$, (Vetec, 98%) butóxido de titânio, $C_16H_{36}O_4Ti$ (97% Aldrich), etilenoglicol, $C_2H_6O_2$ (99,5% synth) e ácido cítrico hidratado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (99,5% Dinâmica). Inicialmente, dissolveu-se o ácido cítrico em água destilada aquecida a 75C sob constante agitação. Em seguida, adicionou-se rapidamente o butóxido de titânio na solução com o ácido cítrico, de modo a evitar a reação de hidrólise entre o alcóxido e o ambiente. Posteriormente, o sistema foi mantido a uma temperatura de 90C sob constante agitação, até a formação de uma solução transparente e homogênea.

Na sequência, foram realizadas análises gravimétricas do citrato de titânio com o intuito de corrigir e determinar o valor estequiométrico correspondente à massa de óxido de titânio contidos no respectivo citrato.

Em seguida, quantidades estequiométricas de acetato de magnésio foi dissolvido na solução de citrato de titânio. Após a homogeneização da solução, adicionou-se o etilenoglicol e elevou-se a temperatura do citrato para 120C com o intuito de promover a reação de polimerização dos citrato por intermédio de reações de poliesterificação. A resina polimérica formada foi tratada termicamente em forno convencional a uma temperatura de 350C por 4 horas de modo a promover a decomposição da matéria orgânica. Finalmente, os pós precursores obtidos foram tratados termicamente a 700C por 2 horas.

Foram realizados teste fotocatalítico para uma solução de corante e para efluente real. O primeiro teste de fotocatalise, utilizou-se um reator encamisado e uma lâmpada UV, colocou-se 160 ml de solução de QR-19 com concentração de 0,00005 g/ml com cerca de 0,25 g do fotocatalisador. Foi deixado por 2h com



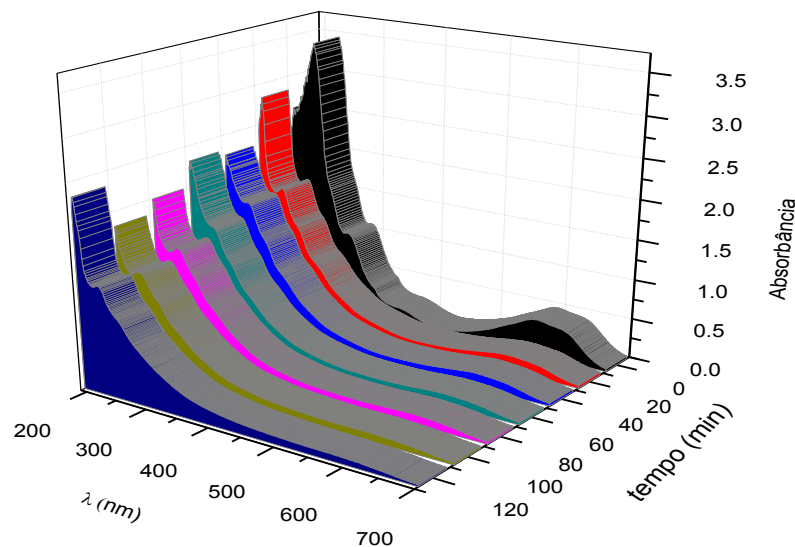
incidência da lâmpada UV, com agitação e circulação de água constante, sendo que a cada 20 minutos era retirado uma alíquota.

O segundo teste efetuou-se o mesmo processo, porém com o diferencial de usar o efluente real de uma indústria têxtil.

RESULTADOS

Primeiramente foram realizados os testes de descoloração do corante QR-19 para avaliar a atividade do MgTiO_3 . A redução do espectro durante a reação fotocatalítica pode ser verificada na Figura 1.

Figura 1. Redução da absorbância do corante durante a reação fotocatalítica.

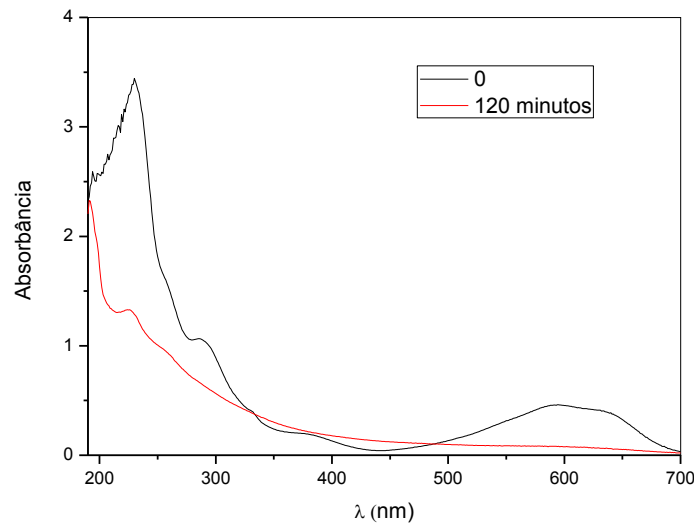


Verifica-se que já nos primeiros 20 minutos ocorreu uma grande redução de absorbância na região de absorção de luz visível (acima de 400nm) o qual é responsável pela coloração do corante.

Após 120 minutos verifica-se que ocorreu redução de todo o espectro de absorção, e mudança de pico de 280 nm para 225 nm mostrando que ocorreu a degradação do composto durante a fotoreação e a formação de outra substância química conforme pode ser observado na Figura 2.

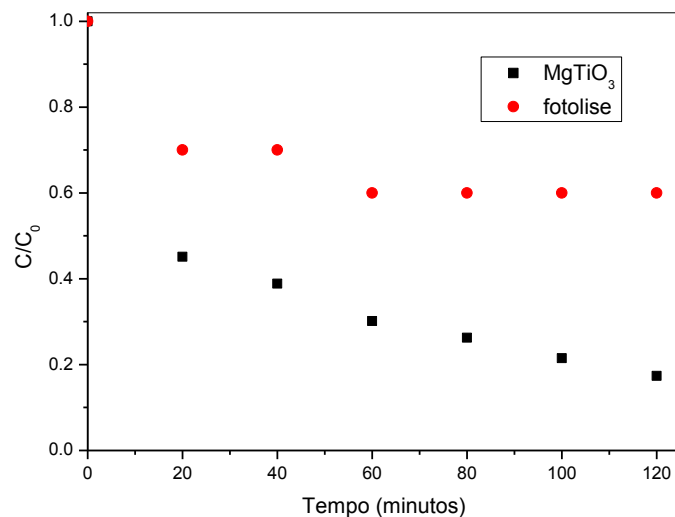


Figura 2. Espectro de absorção da solução de corante antes e após o tratamento fotocatalítico.



Além da avaliação da fotocatalise foi realizado um teste de fotólise, o qual esta apresentado na Figura 3.

Figura 3. Teste de fotólise e fotocatalítico na solução de corante.

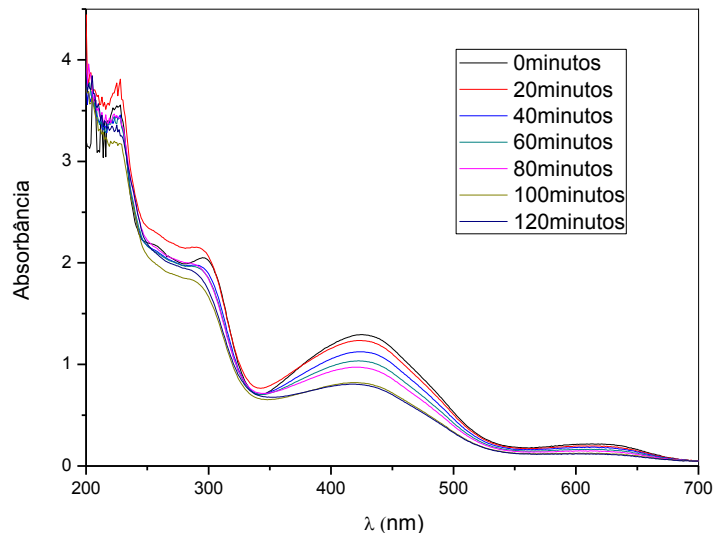


Observa-se que o corante sofre o processo de fotólise o que irá influir no processo fotocatalítico já que ocorrerá a concorrência de absorção de fótons entre a solução de corante e o fotocatalisador.



Após verificar a fotoredução da solução de corante. O fotocatalisador foi aplicado a um efluente real de lavanderia industrial, o qual continha este corante como um de seus componentes. O resultado deste teste pode ser verificado na Figura 4.

Figura 4. Teste fotocatalítico utilizando o MgTiO_3 em efluente têxtil.

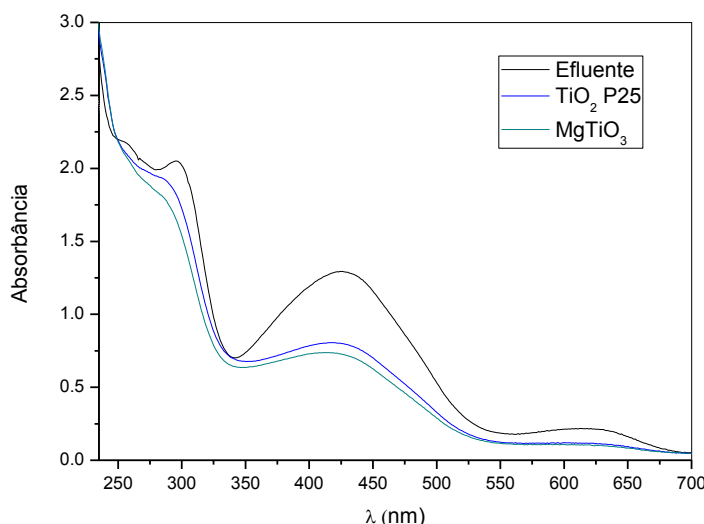


Verifica-se que ocorre a redução de absorbância durante a reação fotocatalítica. Novamente observa-se que uma maior redução na região visível e um deslocamento dos picos na região ultravioleta. A redução de absorbância do efluente real foi menor devido a maior complexidade do efluente. Já que o efluente real contém uma maior quantidade de substâncias.

Como comparativo para o MgTiO_3 foi utilizado o TiO_2 P25 na fotodegradação do efluente têxtil. Os resultados estão apresentados na Figura 5.



Figura 5. Espectro de absorção do efluente real sem tratamento e com tratamento com os óxidos TiO_2 P25 e MgTiO_3 .



Verifica-se que ambos fotocatalisadores foram efetivos para a degradação parcial do corante, sendo que o MgTiO_3 apresentou-se com uma maior atividade fotocatalítica que o TiO_2 P25, mostrando ser um material com potencial fotocatalítico.

Apesar de ocorrer a fotodegradação o efluente real ainda se apresentou com alta coloração sendo necessário um tratamento posterior para a completa adequação a legislação.

CONCLUSÃO

A peroviskita MgTiO_3 pode ser utilizada como fotocatalisador para a degradação de efluente têxtil.

REFERÊNCIAS

SALGADO, B.C.B.; et al., Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂), Eng Sanit Ambient, v.14 n.1, 2009.

ZAMORA, P.P.; et al., Novas Tendências no Tratamento de efluentes têxteis, Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.



GUARATINI, C.C.I.; ZANONE, M.V.B., Corantes têxteis, Quím. Nova, Vol. 23, No. 1, p. 71-78,. 2000.

LEE, B.; LIAW, W.; LOU, J. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension. Environmental Engineer Science. Vol. 16, nº 3: 165-175, 1999

POLEZI, M. Aplicação de Processo Oxidativo Avançado (H₂O₂/UV) no Efluente de uma ETE para fins de Reuso. 2003. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering - Treatment and Reuse. 4^o ed, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. Química Nova. v. 21, n. 1, pp. 69-72. 1998.

MARQUES, R.G. Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2005.

CALLISTER, D. Willian, Ciência e Engenharia de Materiais, Edição 7, Rio de Janeiro, Ed. LTC, 2007.

KNAPP, M.C. Dissertation: Investigations into the structure and properties of ordered perovskites, layered perovskites, and defect pyrochlores, School of the Ohio State University, 2006.

SILVIA, W.J.; et al., Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato, Rio de Janeiro, Matéria, V.12, No.1, 2007

FREITAS, G.F.G.; et al., Photoluminescence in amorphous zirconium titanate, Appl. Phys. A., pg78, 2004.

SANTOS, F. C. H., Propriedades de catalisadores oriundo de perovskitas baseadas em ferro e colbalto, Salvador, 2011.

FAROU, H. M., Método Pechini para preparação de nanopartículas, Unicentro, Guarapuava-PR, 2011.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÉNECH, X., PERAL, J., Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents. Water Research. v.36, p.2703-2710, 2002.