



Periódico Eletrônico

Fórum Ambiental
da Alta Paulista

ISSN 1980-0827
Volume 9, Número 11, 2013

Saúde, Saneamento e
Meio Ambiente



AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO EM EFLUENTE DE CELULOSE E PAPEL

Gislaine Cristina Alves

Ana Maria Ferrari-Lima

Rubiane Ganascim Marques

RESUMO: Com a variedade de indústrias que apresentam compostos fenólicos em seus efluentes, e estes muitas vezes não são tratáveis por processos convencionais, sendo descartados na natureza de modo incorreto agredindo o meio ambiente por serem altamente tóxicos e corrosivos, o estudo do tratamento fotocatalítico tem por objetivo degradar o fenol e os compostos fenólicos para que a contaminação dos efluentes hídricos das indústrias não venha agredir o ambiente. O presente trabalho tem por objetivo verificar a fotodegradação de fenol, aplicando radiação UV em presença de catalisador TiO_2 . Estudou-se a degradação do fenol com o catalisador TiO_2 em diferentes temperaturas de calcinação: 500°C, 700°C e 1000°C sob radiação ultravioleta com lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. Foram feitas primeiramente a caracterização do catalisador, onde se verificou as propriedades texturais e cristalográficas. Nos testes fotocatalíticos o TiO_2 calcinado na temperatura de 500°C é o que se mostrou ser mais eficiente para a degradação do fenol. Foi verificada uma degradação de 43%, 31% e 0,2% para as temperaturas de calcinação a 500°C, 700°C e 1000°C nesta sequência. Na temperatura de 1000°C o catalisador não mostrou ser muito eficiente. Para a degradação



o fenol, como visto nos teste, a forma mais eficiente seria a fotocatalise com o TiO_2 calcinado a 500°C com radiação UV.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, Dióxido de titânio. Fenol.

1 INTRODUÇÃO

A poluição é uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies ou ainda deteriorar materiais. Poluentes são resíduos gerados pelas atividades humanas, causando um impacto ambiental negativo, ou seja, causando uma alteração indesejável. Dessa maneira a poluição esta ligada à concentração, ou quantidade, de resíduos presentes no ar, na água ou no solo (BRAGA, 2005).

Segundo Neto (2002), com a crescente contaminação dos corpos receptores o tratamento de efluentes na fase aquosa tem inúmeros estudos relacionados. Estudos mostram que os corpos receptores sofrem contaminações com metais pesados e poluentes orgânicos tóxicos, como fenóis, pesticidas, corantes e tantos outros compostos orgânicos.

Existem vários processos de tratamento de efluentes industriais que foram desenvolvidos com finalidade de minimizar a poluição ambiental dos corpos receptores. Uma variedade de indústrias tem compostos fenólicos como fenóis e cresóis em seu efluente, e estes muitas vezes não são tratáveis por processos convencionais, sendo descartados na natureza de modo incorreto. Os fenóis ocorrem em abundância na natureza e também são usados como intermediários na síntese industrial de produtos que vão desde adesivos, medicamentos, antissépticos, etc. (MCMURRY, 2005). Os compostos fenólicos estão presentes na composição dos mais variados produtos. É matéria-prima fundamental para a elaboração de poliamida (nylon), utilizada na fabricação de fios têxteis e industriais, fibras, polímeros e plásticos de engenharia.



Uma alternativa para o polimento deste efluente é a aplicação de técnicas avançadas de tratamento de efluente. Dentre elas têm-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) como a solução para tal problema ambiente, onde consiste em oxidar compostos orgânicos complexos a moléculas simples ou até mesmo mineralizá-las. Este processo é baseado na geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) que são altamente oxidantes. Os POAs podem ser utilizados em conjunto com outros tratamentos de efluentes, como pré-tratamento para a facilitação de operação de tratamento biológico posterior, ou como pós-tratamento para mineralização de compostos recalcitrantes de outros tratamentos.

A fotocatalise heterogênea encontra-se dentro deste grupo e vem sendo estudada atualmente como alternativa para o polimento dos efluentes destruindo os compostos recalcitrantes restantes. Fundamenta-se na geração de pares elétrons-lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à do seu “*band-gap*”. Este conjunto representa sítios reativos com capacidade pra reduzir ou oxidar substratos de interesse. No entanto, admite-se que a principal via de reação é mediada por radical hidroxila, que surge da reação entre a lacuna fotogerada e moléculas de água (ou OH^-), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor (<http://www.quimica.ufpr.br>).

Normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processos correspondem a óxidos semicondutores como: TiO_2 (forma cristalina anatase e rutilo), ZnO e Fe_2O_3 .

Geralmente a eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos é extremamente elevada frente a inúmeros substratos de relevância ambiental, muitos dos quais são resistentes ao tratamento biológico convencional (ex. fenóis, fenóis clorados, pesticidas, hidrocarbonetos, corantes, outros compostos de caráter aromático, etc.) (HOFFMANN *et al.*, 1995) (BISPO, 2005).

O efluente gerado em uma indústria de celulose e papel com processo Kraft é altamente tóxico e complexo quando não tratado, devido à presença de compostos derivados da lignina (compostos fenólicos), sulfetos, compostos organoclorados, etc. A presença dos compostos organoclorados e outras substâncias tóxicas dificultam o tratamento biológico, levando à baixa eficiência do mesmo, com um alto tempo de retenção e remoção na média 50% de DQO.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a temperatura de calcinação na degradação de uma solução de fenol e do efluente de fábrica de celulose e papel.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O preparo do catalisador mássico foi o mesmo seguido por MARQUES (2005) e FERRARI (2011). A primeira etapa para a preparação do catalisador foi a lavagem do catalisador com água deionizada para a retirada de impurezas. A mistura foi filtrada à vácuo e o material foi seco em estufa a 100°C por 24 h para a eliminação da água.

Após a limpeza do catalisador, o mesmo foi peletizado sob pressão de $3,0 \times 10^3$ kgf/cm² em peletizador, triturado e peneirado (0,150 e 0,300 mm). O catalisador então foi calcinado a 500°C, 700°C e 1000°C por 5 horas, para verificar a influência da temperatura de calcinação nas propriedades físicas e químicas do catalisador, e conseqüentemente na degradação fotocatalítica do fenol.

O catalisador foi caracterizado através de análise textural e difratometria de raio-X. A caracterização de análise textural foi feita utilizando o equipamento QuantaChrome NOVA® 1200e (DEQ/UEM), a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de N₂.

As análises foram realizadas no COMCAP/UEM em Difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance com fonte de Cu, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e filtro de níquel. Os picos obtidos foram comparados com o banco de dados publicados por JCPDS (1995).

O efluente sintético de fenol utilizado nos testes de fotodegradação foi uma solução sintética de fenol cristal P.A (Nuclear) (1,5 g/L).

O efluente real foi coletado após tratamento secundário em uma indústria de celulose e papel.

A unidade reacional consistiu em um béquer de vidro de 600 mL, com sistema de agitação magnética, um suporte, lâmpada 250 W da General Eletric (GE) emitindo luz ultravioleta, e caixa protetora para impedir a passagem da luz UV, conforme reator já utilizado por MARQUES (2005).

A atividade fotocatalítica do catalisador foi avaliada através da reação de fotodegradação do fenol. Os testes fotocatalíticos foram realizados na unidade reacional em batelada, por 3 h, à temperatura ambiente, na presença de catalisador na



concentração de 1g/L, contendo 250 mL de solução de Fenol com concentração de 1,5 g/L, sob agitação magnética e irradiação de luz. Uma alíquota de 5 mL da solução de fenol foi retirada a cada meia hora e filtrada em filtro Millipore 0,45 e armazenada em congelador para análise em espectro UV.

As reações com o efluente real ocorreram de forma semelhante, apenas modificando o tempo reacional para 6h a degradação foi avaliada através da degradação dos compostos de cloro-lignina e da DQO do efluente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Nas figuras 1 a 3 estão apresentados os resultados das isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores calcinados.

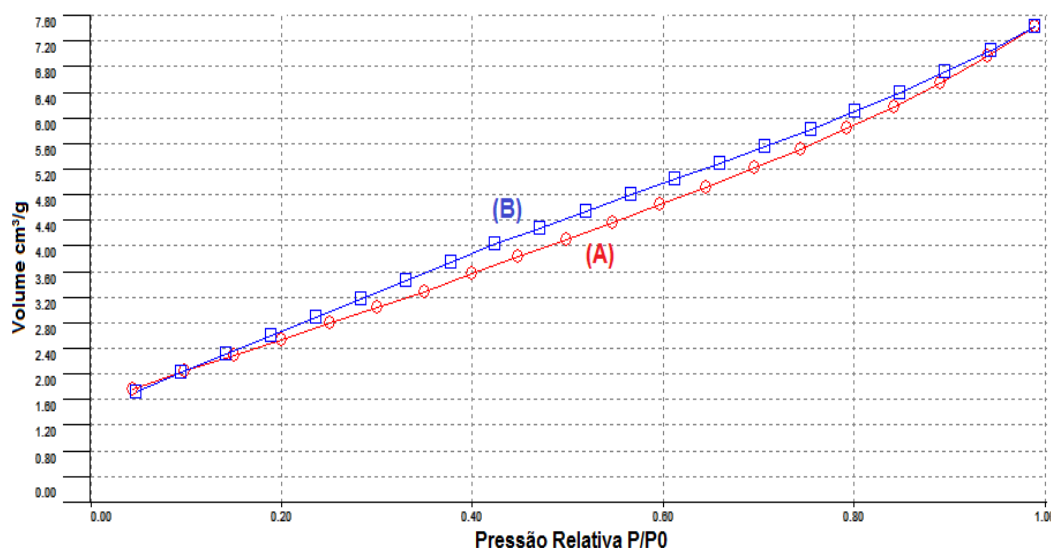


Figura 1 - Isoterma do catalisador TiO_2 calcinado a 500°C , obtida através dos dados do Volume (cm^3/g) versus Pressão Relativa (P/P_0), onde (A) é a curva de Adsorção e (B) é a curva de Dessorção.

Observa-se na Figura 1 a isoterma adsorção/dessorção obtida para o TiO_2 calcinado a 500°C . A isoterma obtida é caracterizada por ser do tipo IV, apresentando histerese o que caracteriza sólidos mesoporosos. O formato da histerese obtida é do tipo H2, que corresponde a uma distribuição de tamanho de poros e forma definida;



associado também a poros tipo tinteiro.

O TiO_2 a 500°C apresenta uma área superficial total de $9,583 \text{ m}^2/\text{g}$, volume total de poros de $0,009 \text{ cm}^3/\text{g}$ e raio médio dos poros de $23,96 \text{ \AA}$.

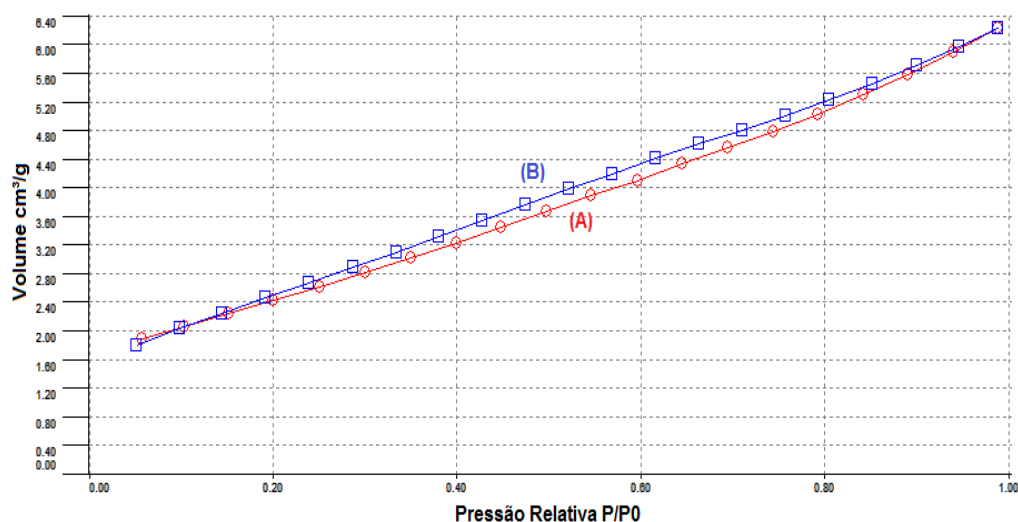


Figura 2 – Isoterma do catalisador TiO_2 calcinado a 700°C , obtida através dos dados do Volume (cm^3/g) versus Pressão Relativa (P/P_0), onde (A) é a curva de Adsorção e (B) é a curva de Dessorção.

A figura 2 apresenta uma isoterma adsorção/dessorção para o TiO_2 calcinado a 700°C . Pode-se observar que a isoterma apresentou o formato próximo do tipo IV, como o catalisador calcinado a 500°C .

O catalisador calcinado a 700°C tem uma área superficial de $8,749 \text{ m}^2/\text{g}$, volume total de poros de $0,007 \text{ cm}^3/\text{g}$ e raio médio dos poros de $22,08 \text{ \AA}$.

A figura 3 apresenta uma isoterma adsorção/dessorção para o TiO_2 calcinado a 1000°C . Pode-se observar que a isoterma apresenta o formato próximo do tipo III, o que demonstra que a calcinação leva a modificação na porosidade do sólido.

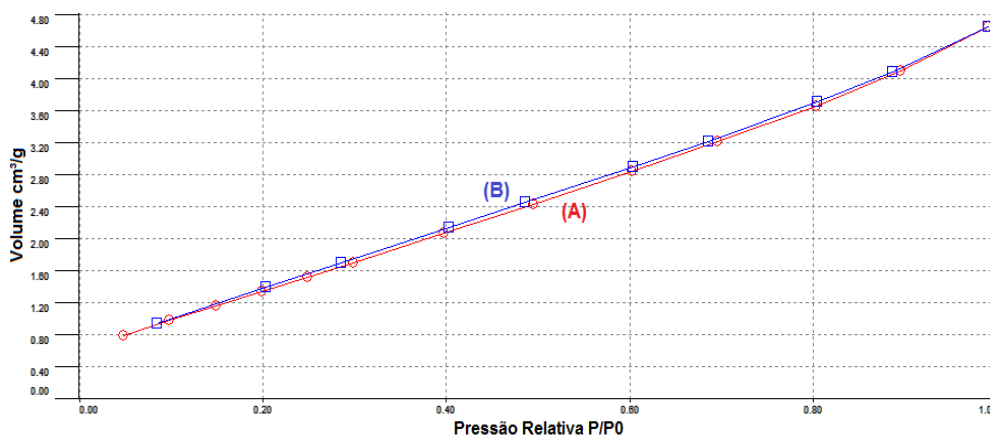


Figura 3 – Isoterma do catalisador TiO_2 calcinado a 1000°C obtida através dos dados do Volume (cm^3/g) versus Pressão Relativa (P/P_0), onde (A) é a curva de Adsorção e (B) é a curva de Dessorção.
FONTE: Acervo do Autor, 2013.

O TiO_2 a 1000°C apresentou uma área superficial de $5,787 \text{ m}^2/\text{g}$, volume total de poros de $0,006 \text{ cm}^3/\text{g}$ e raio médio dos poros de $24,81 \text{ \AA}$.

Verifica-se que houve uma redução da área superficial e no volume de poros dos catalisadores com o aumento da temperatura de calcinação. Já o raio médio de poros para o catalisador calcinado a 1000°C teve um aumento em relação aos outros, isso se deve a modificação da fase cristalina do óxido a 1000°C (Figura 4).

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Os resultados obtidos no DRX dos catalisadores foram comparados com o banco de dados JCPDS, encontrado no programa PCPDFWIN.

A figura 4 apresenta os difratogramas das diferentes amostras do TiO_2 calcinado nas temperaturas de 500°C , 700°C e 1000°C .

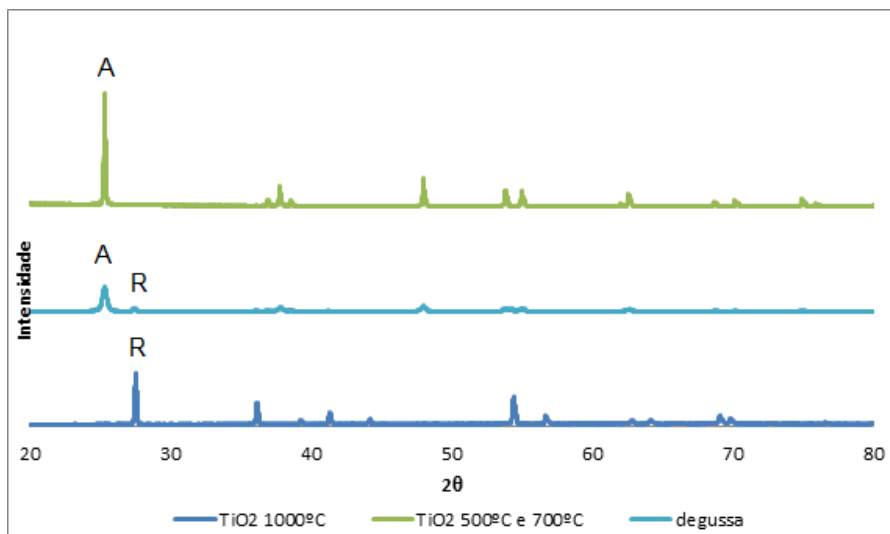


Figura 4 - Difratograma de raio-X do catalisador Dióxido de Titânio (TiO_2) calcinado a 500°C, 700°C (apresentando o mesmo perfil), 1000°C e o P25 (comparativo).

O TiO_2 calcinado a temperatura de 500°C e de 700°C apresentam o mesmo perfil, com fase cristalina anatase. Na temperatura de calcinação a 1000°C o catalisador apresenta fase cristalina do tipo rutile. Já o catalisador P25 com fabricante Degussa apresenta tanto 80% da fase rutile e 20% da fase anatase em sua fase cristalina. O P25 é o primeiro catalisador a ser estudado e considerado altamente eficiente, por isso o tomou-se como padrão comparativo das análises texturais.

Tabela 1 - Resultados da Área superficial do catalisador e da fase cristalina que o mesmo apresentou no DRX.

Catalisador	Temperatura de calcinação	Área Superficial	Fase cristalina
TiO_2	500°C	9,583 m ² /g	Anatase
	700°C	8,749 m ² /g	Anatase
	1000°C	5,787 m ² /g	Rutile
P25	-	50 m ² /g	88% Anatase 12% Rutile



3.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Primeiramente foi construído uma curva de calibração para acompanhamento da degradação da concentração do fenol. A curva obtida esta apresentada pela equação (1),

$$C = 2,658 . ABS \quad (1)$$

Os resultados da fotodegradação do fenol estão apresentados na figura 5.

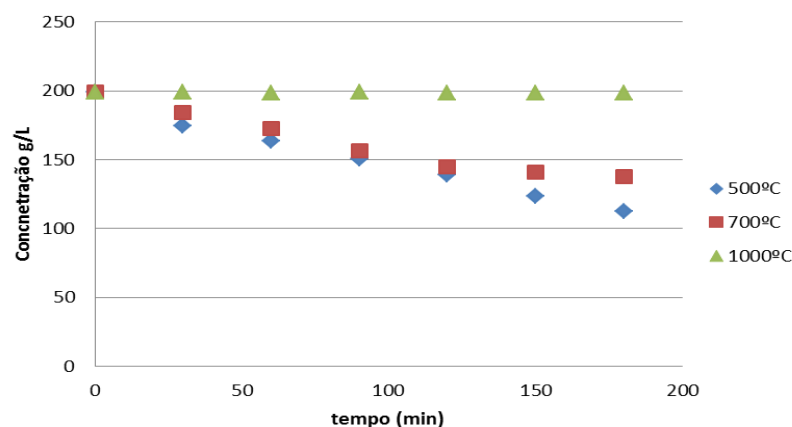


Figura 5 – Curva de degradação do fenol sob radiação de 250 W UV utilizando o TiO₂ em diferentes temperaturas de calcinação.

Observa-se que a degradação do fenol foi de 43% para o catalisador calcinado a temperatura de 500°C, 31% para a temperatura de 700°C e de apenas 0,2% para a temperatura de 1000°C.

A diminuição da atividade catalítica conforme o aumento da temperatura de calcinação pode ser explicada pelo fato que ocorre a diminuição da área superficial do catalisador diminuindo assim a quantidade de sítios livres para atuar na reação. E também pelo fato observado que durante as reações os catalisadores de 700°C e 1000°C apresentaram uma densidade maior, ficando ao fundo do sistema reacional, diminuindo a superfície livre do catalisador para reagir.

Outro fator que se apresenta importante para a atividade do dióxido de titânio é a fase cristalina do catalisador. Para a fotocatalise é conhecido que a fase atuante é a fase anatase, e que quando existe uma pequena porcentagem de fase rutilo (como no caso

do P25) as duas fases em conjunto apresentam um efeito sinérgico levando a melhoria da atividade do catalisador, mas quando o catalisador se apresenta na fase rutilo, sua atividade fotocatalítica é desprezível. Por isso a eficiência do catalisador calcinado a 1000°C foi praticamente nula.

Com os dados obtidos, foram testados os dois principais modelos cinéticos encontrados na fotocatalise heterogênea que são os mecanismos de pseudo-primeira ordem de *Langmuir-Hinshelwood* e de ordem zero.

A tabela 2 apresenta os parâmetros obtidos nos modelos de primeira ordem e de ordem zero. Como não ocorreu a degradação a 1000°C foi feita a modelagem apenas para os catalisadores calcinados a 500 e 700°C.

Tabela 2 – Resultados obtidos através das modelagens das equações.

Modelos	Parâmetros	500°C	700°C
Ordem Zero	k (mol/L.min)	-0,460	-0,356
	R ²	0,987	0,954
Primeira Ordem	k (min ⁻¹)	-0,003	-0,002
	R ²	0,992	0,960

A partir dos dados nota-se que o valor da velocidade específica de reação $k=0,003 \text{ min}^{-1}$ para o modelo de reação de primeira ordem na temperatura de calcinação a 500°C foi maior em relação ao mesmo parâmetro para o modelo de reação de ordem zero na temperatura de 700°C.

Ao relacionar estes valores com as porcentagens de degradação, assim como a degradação do fenol, a temperatura de calcinação de 500°C foi de 43%, ou seja, foi a temperatura de calcinação onde mais houve degradação do fenol, e por sua vez na mesma temperatura os parâmetros se mostraram mais eficientes.

A reação de primeira ordem é o modelo que mais se encaixou a velocidade específica.

No efluente real foi testado a melhor condição operacional, que foi o dióxido de titânio calcinado a 500°C.

Na figura 6 esta apresentado a redução da cloro-lignina do efluente de celulose e papel.

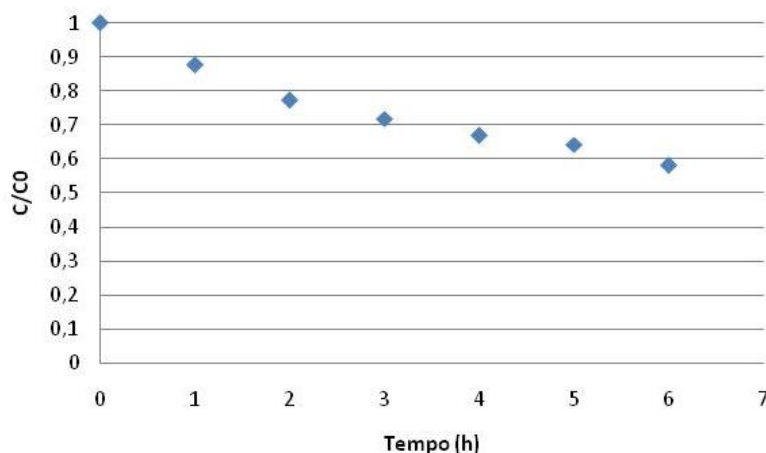


Figura 5 – Curva de degradação dos compostos de cloro-lignina utilizando o TiO_2 calcinado a 500°C

É observado na Figura 6 que o catalisador foi capaz de reduzir a carga orgânica presente no mesmo, tendo comportamento semelhante ao efluente sintético. Em 3 horas de reação a redução foi de aproximadamente 30% e em 6h 42%.

A degradação dos compostos fenólicos foi menor do que da solução sintética devido ao efluente industrial ser mais complexo com uma quantidade maior de compostos no meio reacional, então a fotocatalise não age apenas nos compostos fenólicos e sim em todos os compostos no meio.

Foi feita análise de DQO antes e após o tratamento do efluente. Este apresentou uma DQO inicial de 187mg/L e final de 147mg/L tendo uma redução de 20% da DQO inicial.

4. CONCLUSÕES

Com o estudo experimental sobre a degradação fotocatalítica do fenol para fins de tratamentos de efluentes, usando a fotocatalise heterogênea e o dióxido de titânio calcinado em diferentes temperaturas como catalisador com radiação UV, pode-se concluir que a temperatura de calcinação é um parâmetro de grande importância, já que está diretamente ligada a atividade fotocatalítica do catalisador.

O catalisador que apresentou uma melhor atividade foi o calcinado a 500°C , devido as suas características como alta área superficial e grande quantidade de poros e fase



cristalina anatase. O catalisador calcinado a 1000^o mostrou-se ineficiente para a fotocatalise heterogênea, já que o mesmo não apresentou atividade fotocatalítica.

Na modelagem da cinética de fotodegradação o mecanismo de degradação fotocatalítica do fenol segue o modelo de pseudo-primeira ordem.

REFERÊNCIAS

BISPO, N. J. O. J. **Estudo Cinético e Modelagem de um Reator Fotocatalítico Anular com TiO₂ Imobilizado**. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE – Rio de Janeiro, 2005.

BRAGA, B. **Introdução à Engenharia Ambiental**, 2^o ed – São Paulo, 2005.

FERRARI, A.M.C.C. **Tratamento de Efluente de Terminal de Combustível: Coagulação/Floculação/Fotocatalise**, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2011.

HOFFMANN, M. R. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis**. California Institute of Technologic, Pasadena – California, 1995.

MARQUES, R. G. **Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 2005.

McMURRY, John. **Química Orgânica**. Vol1, 6^o ed. 2005.

NETO, G. C. **Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria de Papel e Celulose por Fotocatalise Heterogênea**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Santa Catarina, 2002.

SANTANA, V. S. **Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob irradiação Vis, UV e solar**. Tese de Doutorado Universidade Estadual de Maringá – UEM, 2006.