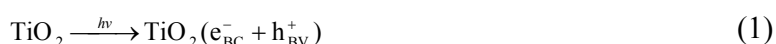


DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS ADEQUADO À DEGRADAÇÃO DE ORGÂNICOS EM MEIO FLUIDIZADO EM REATOR FOTOCATALÍTICO.

Paulo Henrique Vitro*, Marcos Augusto Lima Nobre*, Homero Marques Gomes*, Denise Dantas Jerônimo*, Antônio Eduardo da Hora Machado**.- Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química - *Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciência e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente - **Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia.

O tratamento de efluentes líquidos exhibe uma tendência ainda que gradual ao esgotamento de tecnologias efetivas. Este evento pode acompanhar, ainda que de forma gradual as técnicas de remoção de sólidos como filtração, decantação, flotação dentre outras técnicas derivadas, as quais têm suas capacidades limites alcançadas [1]. Além dessas técnicas, outros tratamentos como incineração e o tratamento biológico são eficientes no que dizem respeito à degradação de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos agentes tóxicos. No entanto, a principal desvantagem da incineração é a possível formação de sub-produtos tóxicos resultado da oxidação parcial. O tratamento biológico possui como desvantagem um longo tempo de tratamento para que o agente tóxico atinja concentrações dentro de padrões exigidos [2]. Entre os recentes processos de descontaminação ambiental desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por sua sustentabilidade a longo prazo. Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxila (OH^\bullet), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E^0 = 2,80 \text{ V}$), estes radicais podem reagir com grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para composto inócuos como CO_2 e H_2O . Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nas duas últimas décadas. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação superficial de um semicondutor por luz solar ou artificial, sendo o semicondutor mais utilizado TiO_2 na forma cristalina Anatase [1-8]. Para este mecanismo, admite-se que a principal via de reação é devida a radicais hidroxilas, os quais surgem da reação entre a lacuna fotogeradora e moléculas de água (ou OH^-), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem na sequência oxidar o contaminante orgânico. Este processo pode ser observado nas equações 1 a 3, que representam a ativação do TiO_2 pela ação da radiação ultravioleta. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor, como mostrado na equação (4) [2-4].



O óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) é um material ferroelétrico clássico com estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB). Materiais niobatos da família TTB têm atraído o interesse de diversos pesquisadores nos setores científicos e tecnológicos por serem materiais com amplas aplicações, em particular niobatos de estrôncio podem atuar na degradação de moléculas de H_2O . Estes materiais são isentos de chumbo (*lead free*) e livres de fadiga [9-11]. Neste trabalho o potencial de atividade fotocatalítica do KSN-TTB é investigado.

O KSN foi preparado no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais LaCCeF/DFQB/FCT. A Tabela 1 mostra os materiais utilizados para construção do reator fotocatalítico de baixa potência (15 W). Para construção do reator fotocatalítico de baixa potência foram utilizados materiais encontrados no comércio.

A lâmpada utilizada na construção do mesmo emite radiação nos comprimentos de onda entre 100 a 280 nm, faixa do espectro eletromagnético que corresponde ao ultravioleta C. A baixa potência da lâmpada justifica os longos períodos dos ensaios, tempo superior àqueles reportados por outros trabalhos [2-8], os quais utilizam lâmpadas de potência superior. A foto do reator fotocatalítico está representada na Figura 1. O corante Vermelho de Fenol, que é um indicador de pH com ponto de viragem entre 6,6 e 8,0, foi utilizado para investigar a atividade fotocatalítica do óxido KSN.



Figura 1: Foto do reator fotocatalítico.

Tabela 1: Materiais utilizados para construção do reator fotocatalítico de baixa potencia.

Materiais	*Preço (R\$)
Bomba Sarlo Better 180, 110V, 5W e 60 Hz.	22,00
Cano e conexões de PVC	25,00
Reator eletrônico RE 120, 127 V, 50 Hz e 0,25 A	9,50
Lâmpada UV-C (15 W)	4,50
Béquer 1000 mL	11,00
Total:	72,00

**Preços cotados no comércio local em Novembro de 2005, época da construção do reator.*

Para o estudo da atividade fotocatalítica do óxido KSN foi utilizado como parâmetro comparativo os testes realizados com radiação UV-C e TiO_2 (P25 Degussa) como fotocatalisador em meio ácido (pH~4,0) e básico (pH~9,0), por um período de 4 horas. Para obtenção de pH específicos, o pH da solução foi modificado com a adição de ácido nítrico ou de hidróxido de potássio. Um ensaio preliminar foi realizado de forma a estimar a contribuição da radiação UV-C como agente de degradação. O efeito da radiação foi avaliado apenas sobre a solução. A concentração de corante utilizada em todos testes foi de 12,5 mg/L. O procedimento dos ensaios foram os seguintes: preparo da solução do corante, adição do catalisador (100 mg/L), homogeneização no sistema fotocatalítico, operação do reator. Em cada caso, antes do reator ser ligado foi retirado uma alíquota inicial deixado-a ao abrigo da luz e sob agitação magnética. A análise do grau de decomposição do corante foi realizada por colorimetria. As análises foram realizadas utilizando-se Colorímetro Micronal (modelo B440), sendo que o aparelho foi ajustado, em todos os testes, com a alíquota inicial (branco) e com comprimento de onda em que houve maior absorbância para a mesma (410 nm para testes em meio ácido em 480 nm em meio básico).

Os valores de absorvância obtidos pelas análises no colorímetro foram transformados em grau de descoloração e em seguida quantificados através das equações [12] 5 e 6. Através dos cálculos realizados foram montados os gráficos apresentados nos gráficos das Figuras 2 e 3.

$$D_t = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} * 100 \quad (5)$$

onde D_t representa a descoloração em um determinado tempo de experimento (em %), A_i a absorvância inicial e A_t a absorvância ao longo do tempo.

$$C_t = \frac{100C_i - C_i D_t}{100} \quad (6)$$

onde C_t representa a concentração em um determinado tempo de experimento (em mg/L), C_i a concentração inicial do corante na solução e D_t o grau de descoloração em um determinado tempo de experimento.

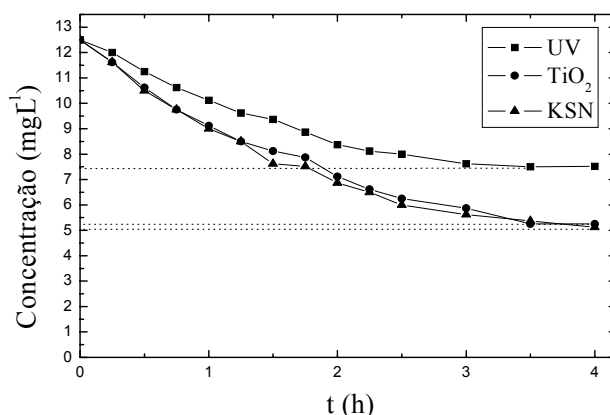


Figura 2: Curva para degradação do corante Vermelho de Fenol em meio ácido.

De forma geral, tomando-se como base a curva de degradação do corante observa-se que os materiais adicionados atuam como catalisadores da degradação, tanto em meio ácido como em meio básico. As análises das alíquotas deixadas ao abrigo da luz e sob agitação magnética não mostraram evidências de degradação do corante. Tomando como base a Figura 2, o KSN apresentou um desempenho semelhante àquele do TiO₂ (P25 Degussa) frente ao grau de degradação. De acordo com a Fig. 3, o KSN apresenta um melhor desempenho com relação à degradação do corante quando comparado ao TiO₂ (P25 Degussa).

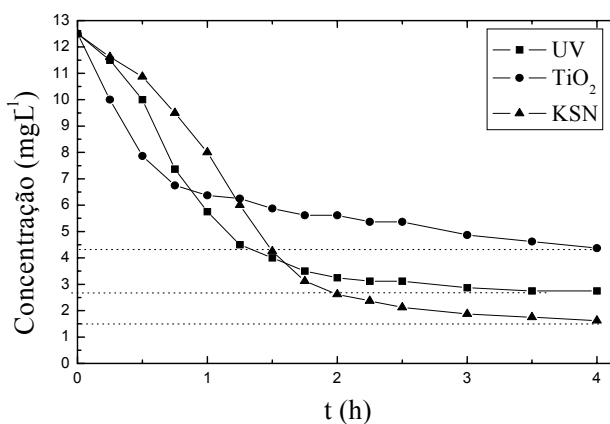


Figura 3: Curva para degradação do corante Vermelho de Fenol em meio básico.

A partir de três horas de ensaio, a taxa de degradação tende a um valor constante. Tomando como base a ativação da superfície do semicondutor e considerando as equações 1 a 4 para o mecanismo do processo fotocatalítico como válidas para a atuação do KSN, os resultados sugerem que o catalisador atua sobre a concentração de radicais hidroxila (OH^\bullet). Isto sugere uma razão para um melhor desempenho da degradação do corante em meio básico. Apesar da não identificação do mecanismo de fotocatalise, o óxido $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ apresenta-se como um promissor material fotocatalisador com capacidades de degradação semelhantes ao TiO_2 . No entanto estudos sobre os mecanismos reacionais que envolvem esta fase cerâmica devem ser conduzidos para uma melhor compreensão dos resultados.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CNPq/UNESP/PIBIC, UNESP/PROGRAD e CBMM - Brasil pela doação de insumos de nióbio.

Referências Bibliográfica

- [1] ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO_2 , **Química Nova**, v. 21 [3], p. 319 – 325 (1998).
- [2] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental, **Química Nova**, v. 21, p. 69 – 72 (1998).
- [3] SOUZA, D. R. Degradação da Matéria Orgânica Proveniente da Indústria da Madeira, Empregando Fotocatálise e Radiação Solar. 2004. (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [4] MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; FREITAS, R.F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the Organic Matter Present in the Effluent from a Cellulos and Paper Industry Using Photocatalysis, **J. Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 231 – 241 (2003).
- [5] LACHHED, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-irradiated Titania, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, p. 75 – 90 (2002).
- [6] ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYRÓSI, K.; FARKAS, A. DÉKÁNY, I. Removal of 2-chlorophenol from Water by Adsorption Combined with TiO_2 Photocatalysis, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 247 – 256 (2002).
- [7] TANAKA, K.; REDDY, K. S. N. Photodegradation of Phenoxyacetic Acid and Carbamate Pesticides on TiO_2 , **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 305 – 310 (2002).
- [8] INAGAKI, M.; NAKAZAWA, Y.; HIRANO, M.; KOBAYASHI, Y.; TOYODA, M. Preparation of Stable Anatase-type TiO_2 and its Photocatalytic Performance, **Internationals Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 809 – 811 (2001).
- [9] LANFREDI, S.; CARDOSO, C.X.; NOBRE, M.A.L. Crystallography Properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, **Materials Science Engineering B**, v.112, p. 139 – 143, 2004.
- [10] TRIBOTTÉ, B.; HAUSSENE, J. M.; DESGRADIN, G. $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ -based Dielectric Ceramic Having the Tetragonal Tungsten Bronze Structure and Temperature-stable High Permittivity, **Journal European Ceramic Society**, v. 19, p. 1105 – 1109, 1999.
- [11] LANFREDI, S.; TRINDADE, L. R.; BARROS, A. R.; FEITOSA, N. R.; NOBRE, M. A. L. Síntese e Caracterização do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB), **Cerâmica**, v.51, n.318, p. 151 – 156, 2005.
- [12] SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, A. T.; CAMESELLE, C. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes, **Chemosphere**, v.57, p. 233 – 239, 2004.

Bolsa: CNPq.