

Estudo da Influência do Tratamento Térmico de pós de TiO_2 na Atividade Fotocatalítica de um Corante Alimentício

Study of the Influence of the Thermal Treatment of TiO_2 powders on the Photocatalytic Activity of an Alimentary Dye

Gabriel Teixeira Santos

gabrielsantos.1997@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi

luismarchesi@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

RESUMO

Os corantes estão presentes no dia-a-dia das pessoas com suas funções químicas e colorações chamativas. Alguns destes são utilizados na indústria alimentícia no intuito de embelezar os alimentos produzidos. Entretanto, esses corantes alimentícios apresentam composições químicas e moléculas que não são facilmente absorvidas ou processadas pelo organismo humano. Mesmo que a medicina não tenha chegado a uma conclusão sobre os corantes alimentícios, vários casos de corantes descartados incorretamente já afetam o meio ambiente. Dos métodos de degradação foram criados para resolver esse problema, porém, a fotocatalise provou-se uma das mais limpas e eficazes. Um dos fotocatalisadores mais famosos é o Dióxido de Titânio (TiO_2) por sua estabilidade química, preço, acessibilidade entre outros aspectos. Foi realizada a síntese de quatro pós distintos de Dióxido de Titânio (TiO_2) pelo método de Pechini variando temperatura e tempo de calcinação. Cada um dos pós foi submetido a testes de DRX e MEV para avaliar as fases cristalográficas presentes em cada pó. Cada pó foi utilizado para uma reação fotocatalítica para comparar suas capacidades reativas na degradação do corante alimentício azul brilhante FCF. Foi possível observar que a variação de temperatura teve o maior impacto nas diferenças cristalográficas e que a temperatura de 400 °C e 1 hora apresentaram o melhor desempenho reativo.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise. Corante Alimentício. Pechini

ABSTRACT

Dyes are present in the daily lives of people with their chemical functions and flashy colorings. Some of these are used in the food industry in order to beautify the food produced. However, these food colorings have chemical compositions and molecules that are not easily absorbed or processed by the human body. Even if medicine has not come to a conclusion about food colorings, several cases of improperly discarded dyes already affect the environment. Degradation methods were designed to solve this problem, however, photocatalysis proved to be one of the cleanest and most effective. One of the most famous photocatalysts is Titanium Dioxide (TiO_2) for its chemical stability, price, accessibility and other aspects. The synthesis of four distinct Titanium Dioxide (TiO_2) powders was performed by the Pechini method varying the temperature and calcination time. Each of the powders was subjected to XRD and SEM tests to evaluate the crystallographic phases present in each powder. Each powder was used for a photocatalytic reaction to compare its reactive capacities in the degradation of the bright blue FCF food coloring. It was possible to observe that the temperature variation had the greatest impact on the crystallographic differences and that the temperature of 400 °C and 1 hour showed the best reactive performance.

KEYWORDS: Photocatalysis. Food Colorings. Pechini.

Recebido: 28 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

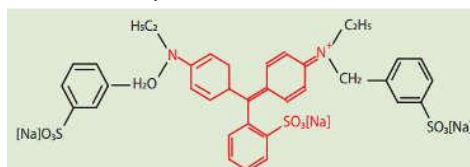
Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias que absorvem seletivamente radiações luminosas de comprimento de onda correspondente à região do visível. Um destes corantes, pertencente ao grupo dos trifenilmetanos, o corante azul brilhante FCF é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do corante azul brilhante FCF.

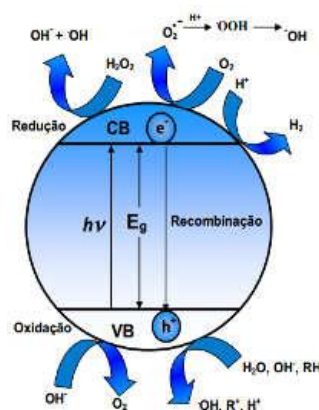


Fonte: Benvidi et. al. (2017).

Juntamente com o aumento da população mundial, a problemática oriunda dos poluentes orgânicos, que inclui dos corantes, vem aumentando a necessidade de tratamento de efluentes de uma maneira mais efetiva. Desta forma, dentre as novas tecnologias emergentes, a fotocatalise heterogênea surge como uma tecnologia muito efetiva e limpa, e que tem se destacado para a eliminação definitiva de poluentes orgânicos tóxicos de efluentes.

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) que consiste na excitação eletrônica de um fotocatalisador com a formação de radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), conforme ilustrado na Figura 2. A reação ocorre porque elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do material fotocatalisador devido a absorção de fótons, gerando assim um par elétron (e^-)/buraco (h^+).

Figura 2 – Mecanismo geral para a fotoativação de um semicondutor.

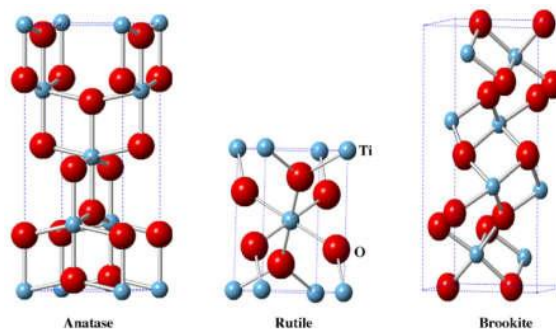


Fonte: Machado et. al. (2012).

Tais processos envolvem o uso de diferentes óxidos semicondutores, como por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO e Fe_2O_3 . Dentre estes, destaca-se o TiO_2 pela baixa toxicidade, fotoatividade, estabilidade, insolubilidade em água e baixo custo. O TiO_2 apresenta três fases cristalinas distintas: anatase e rutilo, com estruturas tetragonais, e broquita, com estrutura ortorrômbica, conforme ilustrado na Figura 3.

A fase anatase é o polimorfo de maior fotoatividade, enquanto que a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável. Lin et.al. (2013) estudaram a influência da temperatura do tratamento térmico de filmes de TiO_2 na fotodegradação do azul de metileno. Os filmes foram tratados termicamente em uma faixa de temperatura de 300 a 500 °C. Os autores observaram que os filmes tratados a 300 e 350 °C eram amorfos, enquanto que os filmes tratados em temperaturas maiores apresentaram a fase anatase, cuja proporção de cristalinidade também aumentou com a temperatura.

Figura 3 – Estruturas cristalinas de três fases do TiO_2 . Anatase, rutilo e brookita.



Fonte: Etacheri et. al. (2015).

Considerando o exposto acima, o principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de distintos pós de TiO_2 , variando-se parâmetros do tratamento térmico como temperatura e tempo, e a posterior influência destes na atividade fotocatalítica do corante alimentício azul brilhante FCF.

METODOLOGIA

As amostras de TiO_2 foram sintetizadas seguindo-se o método de Pechini. Para isto, ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol, na proporção de 3/2 em massa, sob agitação na temperatura de 60 °C. Após total dissolução, isopropóxido de titânio foi adicionado à solução lentamente até a proporção final em mol de ácido cítrico/isopropóxido de titânio de 4/1. Para a obtenção dos pós de TiO_2 , a solução foi tratada termicamente em distintas temperaturas e tempos, conforme a Tabela 1:

Tabela 1 – Temperatura e tempo de tratamento térmico para obtenção dos pós de TiO_2 .

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)
400-1	400	1
600-1	600	1
400-2	400	2
600-2	600	2

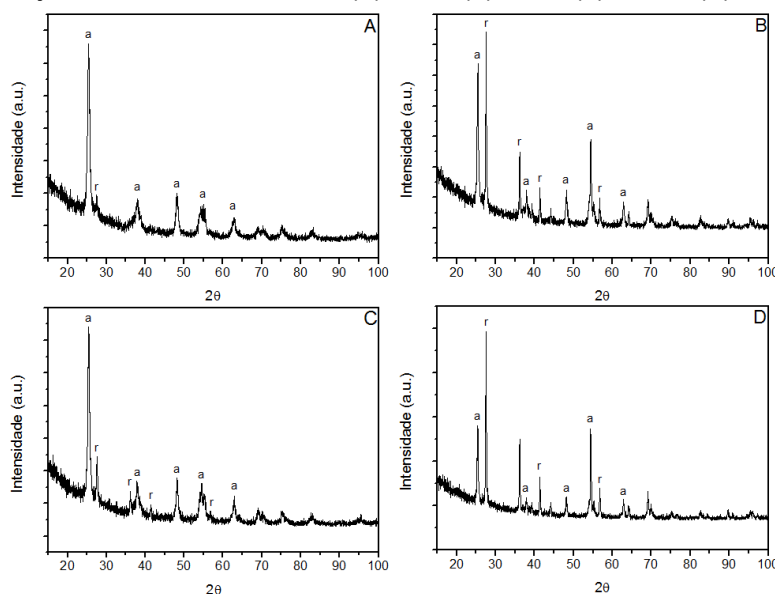
Fonte: Autoria Própria (2018).

Os pós de TiO_2 foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de difração de raios X (DRX) foram coletados no difratômetro. Para verificar a atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 com o corante alimentício foi realizada uma fotocatalise com o corante alimentício comentado

irradiando-se radiação UV através de uma lâmpada de vapor de. A fotocatalise foi acompanhada através de medidas de UV – Vís em um espectrofotômetro retirando-se alíquotas de tempos em tempos e medindo-se a absorção do corante azul brilhante. A alíquota era devolvida na solução após a medição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

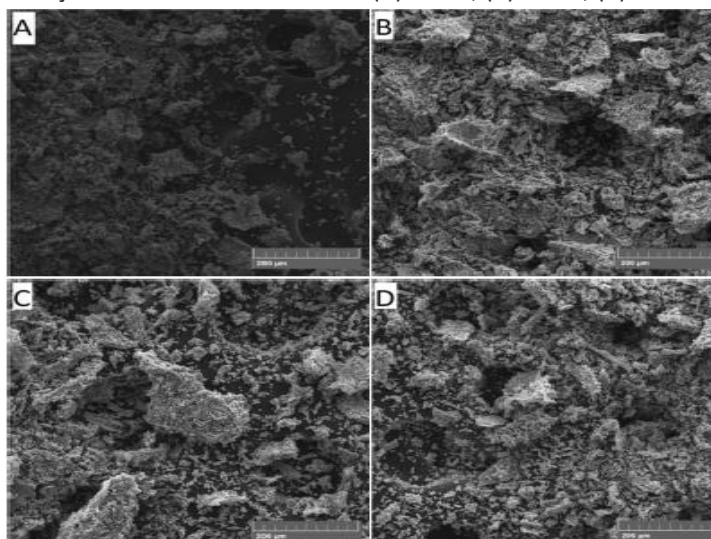
Figura 4 – Difratogramas de raios X para as amostras de TiO₂ sintetizadas em distintas condições de tratamento térmico. (A) 400-1, (B) 600-1, (C) 400-2 e (D) 600-2.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Na figura 4 é possível observar que o ponto 400-1 (A) apresenta maior proporção da fase anatase por apresentar mais picos de leitura característicos dessa fase. Também, o ponto 600-2 (D) apresenta a maior quantidade de fase rutila.

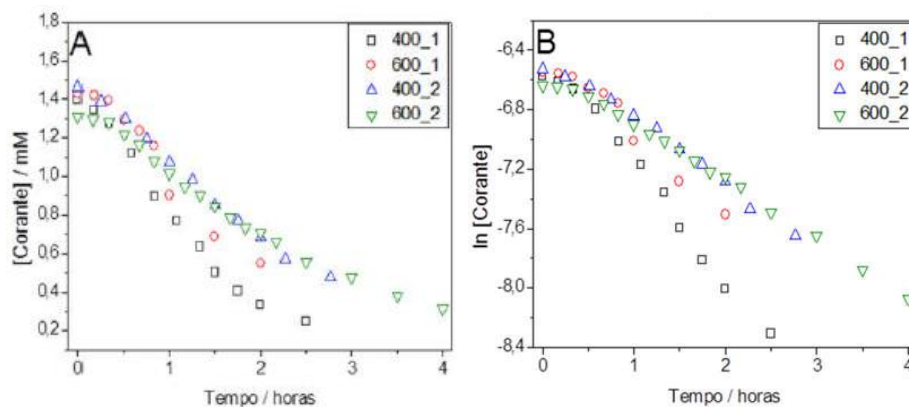
Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de TiO₂ sintetizadas em distintas condições de tratamento térmico. (A) 400-1, (B) 600-1, (C) 400-2 e (D) 600-2.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Na figura 5, o ponto 400-1 (A) apresenta os menores tamanhos de grão. Isso é esperado já que a fase rutila tem grãos maiores que a fase anatase.

Figura 6 – Atividade fotocatalítica do TiO₂ em função do tratamento térmico. As concentrações utilizadas foram: [corante] = 13 mmol L⁻¹ e [TiO₂] = 1,50 g L⁻¹. (A) Concentração do corante azul brilhante FCF em função do tempo. (B) Logaritmo da concentração do corante em função do tempo.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Tabela 2 – Regressão linear dos dados da Figura 6B seguindo uma equação: $y = a + b \cdot x$.

Amostra	a	b	R ²
400-1	-6,45	-0,75	0,99
600-1	-6,43	-0,53	0,95
400-2	-6,45	-0,42	0,99
600-2	-6,54	-0,37	0,99

Fonte: Autoria Própria (2018).

Para quanto à atividade fotocatalítica, a figura 6B mostra a linearização dos dados mostrados na 6A supondo cinética de 1ª ordem e a tabela 2 mostra os dados dessa linearização. Dado que o erro quadrático (R²) é satisfatório para todos os pontos, pode-se retirar a constante cinética (k) pelo modulo do valor “b”. O ponto 400-1 apresentou maior constante cinética (k = 0,75 h⁻¹) por apresentar maior quantidade de fase anatase que os outros pontos.

CONCLUSÃO

Tendo em vista tudo o que foi discutido, pode-se concluir que (1) a cristalografia do TiO₂ depende do tratamento térmico realizado, (2) a fase do óxido é relevante para a atividade fotocatalítica, (3) a maior quantidade da fase anatase é obtida com o tratamento de 400 °C e 1 hora e (4) a fotocatalise estudada apresenta cinética de 1ª ordem.

Sugestões para próximos estudos seria a utilização de um estudo multivariado para determinar possíveis interações entre temperatura e tempo de calcinação.



REFERÊNCIAS

- BENVIDI, A.; ABBASI, S.; GHARAGHANI, S.; TEZERJANI, M.D.; MASOUM, S. ***Spectrophotometric determination of synthetic colorants using PSO-GA-ANN.*** *Food Chem.* v. 220, p. 377 – 384, 2017.
- KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; CAMPOS, A. ***Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater.*** *Water Res.* v. 38, p. 1147 – 54, 2004.
- GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. ***Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.*** *J. Photochem. Photobiol. C* v. 9, p. 1 – 12, 2008.
- MALATO, S.; FERNANDÉZ-IBAÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. ***Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.*** *Catal. Today* v. 147, p. 1 – 60, 2009.
- MACHADO, A.E.H.; SANTOS, L.M.; BORGES, K.A.; BATISTA, P.S.; PAIVA, V.A.B.; MULLER Jr, P.S.; OLIVEIRA, D.F.M.; FRANÇA, M.D. ***Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion.*** Chapter 19, "Solar Radiation". Ed. InTech Rijeka, Croatia, 2012.
- ETACHERI, V.; VALENTIN, C.D.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S.C. ***Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments.*** *J. Photochem. Photobiol., C* v.25, p. 1 – 29, 2015.
- HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. ***Review of the anatase to rutile phase transformation.*** *J. Mater.Sci.* v. 46, p. 855 – 874, 2011.
- LIN, C.-P.; CHEN, H.; NAKARUK, A.; KOSHY, P.; SORRELL, C.C. ***Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films.*** *Energy Procedia* v. 34, p. 627 – 636, 2013.
- PECHINI, M.P. US Patent 3.330.697, 1967.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente ao meu orientador por todo o apoio para a realização deste trabalho. Também gostaria de agradecer especialmente à Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves por disponibilizar o reator e o termostato.

Finalmente, gostaria de agradecer à UTFPR pela oportunidade e ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização dessa iniciação científica.