

Fotodegradação de poluentes emergentes com dióxido de titânio (TiO₂)

Photodegradation of emerging pollutants with titanium dioxide (TiO₂)

RESUMO

Izabella Scaramuza Lima
izamuzalima@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, Paraná, Brasil.

Yuri Vinicius Bruschi de Santana
yurisantana@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, Paraná, Brasil.

Poluentes emergentes são compostos encontrados em larga escala como contaminantes da água e do solo. Estes contaminantes, por falta de regulamentação que os classifique como poluentes, não são monitorados pelos órgãos de tratamento de água e esgoto. Um destaque entre os componentes emergentes são os fármacos. Uma solução para esses contaminantes é a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado em que a partir da geração de radicais hidroxila, a matéria orgânica é degradada, tendo como resultado dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. O dióxido de titânio é um dos principais compostos utilizados na fotocatalise, principalmente por sua capacidade fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de Titânio. Fotocatalise. Poluentes emergentes.

ABSTRACT

Emerging pollutants are compounds found on a large scale as contaminants in water and soil. These contaminants, for lack of legislation to classify them as pollutants, are not monitored by the water and sewage treatment agencies. A highlight among the emerging components are the medicines. A solution to these contaminants is a heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidative process in which, from the generation of hydroxyl radicals, an organic matter is degraded, resulting in carbon dioxide, water and inorganic compounds. Titanium dioxide is one of the main compounds used in photocatalysis, mainly for its photocatalytic capacity.

KEYWORDS: Titanium dioxide. Photocatalysis. Emerging pollutants.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

A conservação meio ambiente tem se tornado foco de discussão em diversos meios, pois trata-se de um problema sério a nível global, seja em países desenvolvidos ou em vias de desenvolvimento. Um problema que tem chamado atenção nos últimos 40 anos são os chamados Poluentes Emergentes (PEs). Os PEs são compostos que, apesar de serem encontrados em diferentes meios, como na água, no solo e até na atmosfera, não possuem legislação que os caracterize como poluentes, o que leva ao não monitoramento de suas concentrações em natureza pelos órgãos de tratamento de efluentes. Dentre estes contaminantes, temos: fármacos, componentes de produtos de higiene, hormônios, drogas ilícitas, adoçantes artificiais, pesticidas, agrotóxicos, entre outros.

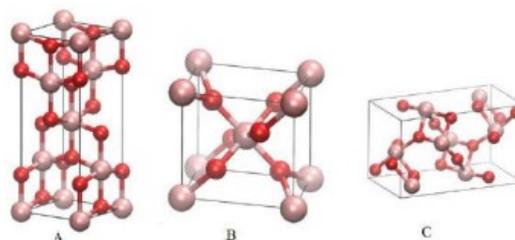
Os PEs mais estudados são os fármacos, que incluem drogas de uso humano ou veterinário, além de suplementos alimentares. A análise é de extrema importância, pois é evidente um aumento significativo em seu consumo, levando a um lançamento constante de grandes quantidades no meio ambiente, com concentração de nanogramas a microgramas por litro. O destaque aos fármacos ocorre pois, como são produzidos para apresentarem efeitos biológicos, a sua presença em natureza pode trazer consequências graves, podendo ser, além de tudo, bioacumulativos no organismo.

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes, além de dependerem de um investimento financeiro alto, não são eficientes no tratamento de poluentes emergentes, ou seja, as concentrações desses poluentes ainda são encontradas após o processo de tratamento. Dessa forma, obter tratamentos mais baratos e que abranjam os poluentes emergentes são de extremo interesse, por esse motivo, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm obtido destaque para o tratamento de águas superficiais e subterrâneas, residuais e solos contaminados.

Os POA são processos oxidativos que, a partir da geração de radicais hidroxila (OH), há a degradação da matéria orgânica, formando dióxido de carbono (CO₂), água e compostos inorgânicos. Um destaque é a fotocatalise heterogênea, que além de não possuir limitação para a transferência de massa, tem operação simples, podendo ocorrer em condições ambientais, com utilização de radiação solar para a degradação.

Um dos materiais em destaque para a fotocatalise heterogênea é o Dióxido de Titânio (TiO₂), que tem grande aplicação em diversas áreas. Ele é encontrado na natureza em três estruturas cristalinas: rutilo (tetragonal), bruquita (ortorrômbica) e anatase (tetragonal).

Figura 1 – Anatase (A), Rutilo (B) e Bruquita (C).



Fonte: (Oliveira, Araújo, Costa, & Oliveira, 2016)

Além de ser utilizado como corante industrial em diversos seguimentos como dentífrico, alimentício, alimentar, têxtil, também tem aplicação em cosméticos e remédios. Outra propriedade interessante que traz atenção é sua capacidade fotocatalítica.

MATERIAIS E MÉTODOS

O TiO_2 tem diversas propriedades elétricas e óticas. Trata-se de um semicondutor com “band-gap” no espectro ultravioleta. Além disso, ele tem baixo custo, alto índice de refração, estabilidade em sistemas aquosos e com uma ampla faixa de pH e baixa, ou quase nula, toxicidade. Isso o torna um dos principais catalisadores utilizados nos processos de fotocatalise heterogênea.

Por ser um material muito estudado, é possível afirmar que as suas propriedades elétricas, estruturais e óticas variam de acordo com as condições de preparação e síntese do material. A fase anatase é a forma alotrópica do TiO_2 de maior atividade catalítica, apresentando assim melhor desempenho na formação do radical $^{\circ}OH$, devido a sua alta mobilidade eletrônica e valor de gap na região do ultravioleta. (Oliveira, Araújo, Costa, & Oliveira, 2016)

Ele pode ser sintetizado por diversos métodos, como: sol-gel, evaporação térmica, co-precipitação, micro emulsão e o método hidrotérmico/solvotérmico assistido por micro-ondas. O método hidrotérmico assistido por micro-ondas destaca-se por ser um método mais barato, que utiliza de temperaturas mais baixas, cinética mais rápida, boa pureza das fases e, a partir dele, é possível obter nanoestruturas diferenciadas de dióxido de titânio.

O processo hidrotérmico assistido por micro-ondas baseia-se no que chamamos de propriedade dielétrica dos materiais, em que acontece a conversão da energia de micro-ondas para energia térmica. Uma das principais vantagens do sistema hidrotérmico por micro-ondas está no fato de que ele é capaz de aquecer diretamente um volume específico de solução, minimizando os gradientes térmicos que podem prejudicar o processo de síntese. Os materiais serão sintetizados em um equipamento de micro-ondas doméstico adaptado, que pode ser visto na Figura 2.

Figura 2– Imagem do forno micro-ondas com um controlador PID adaptado.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Utiliza-se de um reator hidrotérmico, feito de teflon, um material chamado de transparente ou isolante, que permite a passagem da radiação de micro-ondas sem que haja perdas significativas de energia. A utilização desse reator de um

material invisível as micro-ondas é de extrema importância, já que a energia vai praticamente toda para a solução, não acaba sendo perdida no recipiente.

O equipamento modificado opera em 2,45 GHz e com potência máxima de 1kW. Ele contém também uma autoclave de Teflon hermeticamente fechada por um suporte de aço inoxidável, visto na Figura 3. No suporte há uma válvula de segurança, um manômetro e um suporte termopar. O termopar é ligado a um controlador de temperatura externo que, por sua vez, controla a atividade do magnetron do forno micro-ondas, segundo uma programação prévia.

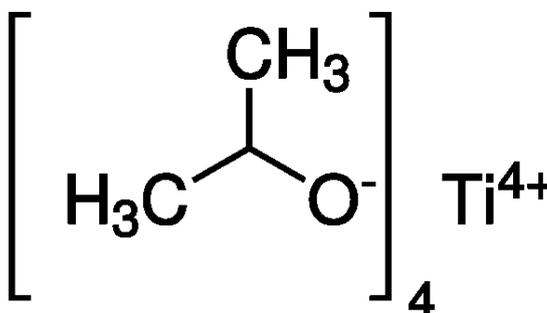
Figura 3 – Imagem da autoclave de Teflon e o suporte de aço inoxidável, com a válvula de segurança e o manômetro.



Fonte: Aatoria Própria (2019)

O precursor de titânio será o isopropóxido de titânio (IsoT). O IsoT tem fórmula molecular $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, como pode ser visto na Figura 4, peso molecular 284,22 g/mol e densidade 0,96 g/ml. Ele será complexado em diferentes solventes, como: álcool isopropílico, etilenoglicol e solução básica. Após ser complexado, será levado ao sistema de micro-ondas em tempos e temperaturas pré-determinadas.

Figura 4– Fórmula molecular do Isopropóxido de Titânio.



Fonte: (Nascimento, 2019)

Após o processo de síntese, os materiais resultantes serão levados a centrifuga, em que ocorrerá o processo de lavagem. A lavagem será feita com água destilada para a retirada de impurezas indesejadas na amostra final.

Para a análise das amostras obtidas de TiO_2 , estas serão caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia na região ultravioleta visível e microscopia eletrônica de varredura.

Após a caracterização das amostras, serão realizadas análises de fotodegradação de fármacos. A fotodegradação será realizada em uma caixa com lâmpadas UV com comprimento de onda de intensidade de pico de 370 nm e a atividade catalítica será monitorada por espectroscopia de absorção.

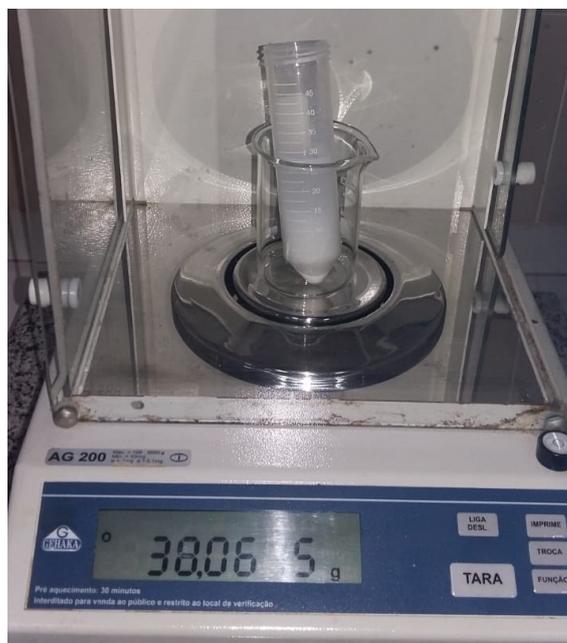
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante o segundo semestre de 2019, início deste trabalho, foi efetuada, de início, uma revisão bibliográfica sobre o tema, principalmente sobre o TiO_2 , dessa forma sendo selecionada a rota de síntese a ser efetuada. Como já explanado, o precursor de titânio será o isopropóxido de titânio (IsoT).

Para uma primeira amostra teste, foi efetuado no dia 13/11/2019 um primeiro teste de síntese utilizando o IsoT e água. Para a amostra foram utilizados 5 ml de isopropóxido de titânio e o solvente 100 ml de água destilada. A mistura foi levada ao micro-ondas, em que permaneceu há 160°C por uma hora.

Após o período de aquecimento, a mistura foi deixada em descanso até esfriar e a abertura da autoclave ser possível. Como resultado, foi obtido um pó branco e fino, que foi levado para a centrífuga, para passar por um processo de lavagem com o intuito de retirar as impurezas. O pó foi centrifugado e lavado quatro vezes utilizando água destilada.

Figura 5– Pó obtido pelo método hidrotérmico após a centrifugação e lavagem.

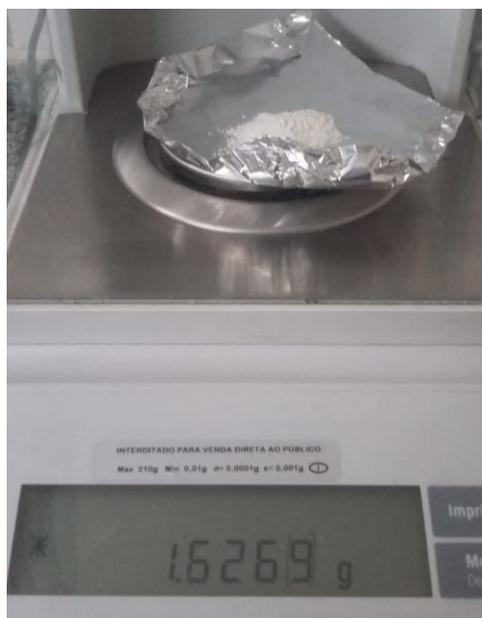


Fonte: Autoria Própria (2019)

Após a centrifugação e lavagem, o pó passou por um processo de secagem por 3 horas em uma placa aquecedora a 100°C . Dessa forma, toda a umidade foi

eliminada, restando apenas o pó branco e fino, com peso de 1,6269g. O resultado pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

Figura 6— TiO₂ obtido após a lavagem.



Fonte: Autoria Própria. (2019)

Figura 7— Pó de TiO₂ armazenado para ser enviado para análise.



Fonte: Autoria própria (2019)

CONCLUSÃO

Pouco depois da primeira síntese, o semestre foi encerrado, dessa forma as atividades só seriam continuadas no semestre seguinte. Para 2020/1, havia o planejamento de:

- Síntese de pelo menos 10 amostras a serem enviadas para análise.
- Revisão bibliográfica sobre processos de fotocatalise com TiO₂.
- Determinação do fármaco a ser utilizado para fotodegradação.
- Testes de fotodegradação com as amostras sintetizadas.

Com a chegada da pandemia, duas semanas após a retomada das aulas, todas as atividades seguintes foram inviabilizadas. Dessa forma, a partir da revisão bibliográfica, algumas informações relevantes à continuidade da pesquisa são evidenciadas:

- As propriedades fotocatalíticas do Dióxido de Titânio são intrínsecas à sua forma de síntese.
- O arranjo molecular anatase tem maior atividade fotocatalítica, dessa forma é o arranjo almejado.
- A partir do método hidrotérmico por micro-ondas é possível baratear o processo de síntese do Dióxido de Titânio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UTFPR pela disponibilidade de recursos para que esse trabalho fosse efetuado e ao meu orientador Yuri Vinicius Bruschi de Santana que me deu a oportunidade de fazê-lo.

REFERÊNCIAS

TEIXEIRA, C., & JARDIM, W. D. *Processos Oxidativos Avançados*. Vol. 3 Campinas: Unicamp, 2004.

MONTAGNER, C., VIDAL, C., & ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 1094-1110, Set 2017.

OLIVEIRA, P., ARAÚJO, D., COSTA, A., & OLIVEIRA, L. S. C. Análise de difração de raios x do dióxido de titânio sintetizado pelo método pechini para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea. *Anais... in: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS*. Natal, 2016.

NASCIMENTO, L. *Estudo da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos TiO₂-x%CeO₂ e CeO₂-x%TiO₂ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas*. Mai. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

TAVARES, M. T. (Março de 2013). **Síntese hidrotérmica assistida por microondas de tio₂ e aplicação em nanocompósitos.** Mai. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SCZANCOSKI, J. C. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos.** 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

BORGES, S., XAVIER, L., SILVA, A., & AQUINO, S. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, 836-844, Agost. 2016.

FERREIRA, I., & DANIEL, L. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Nov. 2004.

XAVIER, L., MOREIRA, I., HIGARASHI, M., MOREIRA, J., FERREIRA, L., & OLIVEIRA, A. Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em placas de sílica. **Química Nova**, 409-413, 2005.