

CATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Giselle G. Oliveira, Nadia R. C. Fernandes Machado, Onélia A. Andreo dos Santos*
Department of Chemical Engineering - State University of Maringá
Av. Colombo, 5790, Bloco D90 - ZIP CODE: 87020-900 - Maringá - PR - Brazil
Telephone: (0-xx-44)261-4756 - Fax: (0-xx-44)263-3440 - *E-mail: onelia@deq.uem.br

Palavras-Chave: catalisadores sol-gel, corantes, fotodegradação

Introdução

Devido a grande necessidade de água para gerenciar o setor têxtil, em todas as etapas do processo, os seus efluentes são caracterizados pelo grande volume, além de uma composição extremamente diversificada, incluindo corantes não biodegradáveis e substâncias tóxicas (1).

Com isso, a atividade têxtil tem sido considerada de alto impacto ao meio ambiente, principalmente devido à produção de grandes volumes de rejeitos contendo altas cargas de compostos orgânicos e efluentes fortemente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam às fibras durante o processo de tingimento, e que são detectáveis pelo olho humano, mesmo em concentrações de 1 mg/L. Esses corantes, quando não são resistentes aos tratamentos biológicos, apresentam uma cinética lenta de degradação (2). Logo; por serem altamente coloridos, os efluentes têxteis geram grandes problemas ambientais, devido ao seu potencial tóxico e cancerígeno. Esse fato vem aumentando a preocupação da população, e conseqüentemente novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. (3-5).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais contendo corantes geralmente são ineficientes na remoção de cor, caros e pouco adaptáveis à grande diversidade de efluentes existentes. Deste modo, novos processos de tratamento de efluentes que sejam eficientes e que garantam baixo nível de contaminantes, vem despertando grande interesse, dentre eles destacam-se os "Processos Oxidativos Avançados", denominados POAs, que se baseiam na formação de radicais hidroxilas (OH⁻), que são agentes altamente oxidantes e reativos. Estes radicais participam

efetivamente da reação e podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como água e CO₂ (5-9).

Dentre as POAs, a fotocatalise heterogênea é um processo de tratamento que tem despertado grande interesse e um rápido crescimento nos últimos anos, pois vem apresentado grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, permitindo a completa mineralização da maioria deles, incluindo os corantes reativos (10-12).

A fotocatalise é um processo no qual uma espécie semicondutora, geralmente partículas de óxido metálico ou sistemas de partículas metal-óxido suspensas ou imobilizadas, quando irradiada com luz ultravioleta (UV) gera sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar diferentes reações químicas (13).

Por outro lado, as propriedades dos catalisadores utilizados nas reações fotocatalíticas são fortemente dependentes do método de preparação dos mesmos. Mudanças na atividade, cristalinidade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos (14-17). Catalisadores altamente dispersos e com composição uniforme são desejáveis para catalisar as reações heterogêneas. Contudo, devido à dificuldade em se obter catalisadores sólidos, com composição uniforme e estrutura controlada, por meio de métodos tradicionais tais como a impregnação e precipitação, têm sido procurados métodos e procedimentos para se preparar catalisadores com composição altamente homogênea e com volume de poros e área superficial controlados. Catalisadores com elevadas áreas superficiais específicas (área B.E.T.) e alta dispersão podem ser preparados pelo

método da mistura química, também conhecido como método sol-gel. O método sol-gel favorece a interação entre a fase metálica e a fase oxidada em sistemas metal-óxido por promover o contato íntimo entre estas duas fases, além de permitir modificações nas propriedades estruturais do catalisador, uma vez que os resíduos orgânicos quimicamente e firmemente ligados no gel afetam a área superficial específica dos catalisadores (15-17,18).

Basicamente, o método da mistura química consiste nas etapas de complexação, solidificação por resfriamento ou gelificação, secagem e ativação (15). O objetivo básico do método da mistura química é transferir a uniformidade das soluções homogêneas, contendo vários componentes, para o estado sólido. Dessa forma, neste método é essencial preparar uma solução homogênea contendo os precursores catalíticos e coagular uniformemente a solução. Para satisfazer estes requisitos é necessário buscar precursores catalíticos e solventes apropriados. Quando os precursores catalíticos são extremamente diferentes uns dos outros com relação a sua taxa de hidrólise, deve-se testá-los com relação aos seus níveis de reatividade pela complexação com solventes polares ou aumentar sua taxa de troca ligante com a adição de um ácido ou uma base (15).

Entretanto, para serem utilizados, os catalisadores preparados pelo método sol-gel devem apresentar atividade, seletividade e resistência à desativação superior aos similares preparados por métodos mais tradicionais, tais como o da impregnação.

Existem poucos trabalhos na literatura que tratam da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, especialmente de corantes, na presença de sistemas catalíticos preparados pelo método sol-gel. Dentre os trabalhos citados na literatura (19,20) destaca-se sistemas catalíticos compostos por $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ aerogéis e vanádia-sílica xerogel aplicados na desintoxicação de efluentes contendo cianide (19) e sistemas catalíticos de TiO_2 suportados em sílica gel aplicados na degradação do corante ácido alaranjado 7 (20). Os catalisadores de TiO_2 suportado em sílica gel apresentaram uma velocidade de degradação maior do que o catalisador TiO_2 P-25 (da Degussa) para a reação realizada a 20°C e sob irradiação visível, indicando que a incorporação de

partículas de TiO_2 na SiO_2 -gel, pelo método sol-gel, aumenta em aproximadamente 50% a velocidade de descoloração do corante, mostrando o melhor desempenho do método sol-gel.

Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo estudar a degradação do corante azul reativo 5G utilizando a fotocatalise heterogênea na presença de catalisadores TiO_2 e $1\%\text{Ag/TiO}_2$, preparados pelo método sol-gel, calcinados a 200°C por 4 horas, sob iluminação ultravioleta fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W. Para melhor compreender os resultados obtidos e o desempenho dos catalisadores nos testes fotocatalíticos todos os catalisadores foram caracterizados por medidas de fissorção de nitrogênio (área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros), análise termogravimétrica (ATG), redução à temperatura programada (RTP), análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Para preparar o catalisador sol-gel $1\%\text{Ag/TiO}_2$ utilizou-se a seguinte metodologia: 0,25 g de nitrato de prata (AgNO_3 , P.A. da Synth) foram dissolvidos em 14 mL de etileno glicol ($\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, da Merck) à temperatura ambiente (21). A solução resultante foi transferida para um balão de três bocas com agitação e este acoplado a um condensador de refluxo e mergulhado em um banho de glicerina com um sistema de aquecimento com temperatura controlada. Em seguida adicionou-se 96g de hexileno glicol [2 metil-2,4-pentanodiol ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), da Merck] que permaneceu sob agitação por 30 minutos na temperatura de 90°C . A quantidade de hexileno glicol foi calculada com relação à massa de isopropóxido de titânio (IV) [$\text{Ti}(\text{Oiso-C}_3\text{H}_7)_4$, pureza > 97%, da Aldrich] usada, na razão mássica isopropóxido de titânio/hexileno glicol = 0,6. Paralelamente, sob atmosfera inerte, dissolveu-se 57,6g de isopropóxido de titânio em 50 mL de etanol anidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, da Mallinckrodt), que após adicionada ao balão foi mantida sob agitação e temperatura constante de 90°C por um período de 4 horas. Após, retirou-se a atmosfera inerte e adicionou-se em três

etapas, uma solução contendo 96mL de etanol e 86 mL de água desionizada, o intervalo entre cada adição foi de aproximadamente 20 minutos, com a solução sob agitação constante. Após a terceira adição o sistema foi mantido sob agitação constante por 3 horas à 90°C e, após este período desligou-se o aquecimento e a agitação, e a mistura resultante foi mantida em repouso, durante 20 horas na temperatura ambiente. Em seguida, o gel foi primeiramente submetido a uma pré-secagem em rotaevaporador e a uma destilação a vácuo e, após a uma secagem a pressão reduzida por 24 horas a 170°C.

A titânia sol-gel foi preparada de modo similar seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente na preparação do catalisador 1%Ag/TiO₂. Contudo, eliminando-se a etapa de dissolução do precursor metálico. Os catalisadores foram calcinados a 200°C em atmosfera oxidante de ar sintético por um período de 4 horas.

Caracterização dos catalisadores

Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros: As medidas da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico e diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento modelo Nova 1000 serie da QUANTA CHROME tanto para as amostras calcinadas quanto para as não calcinadas. Na determinação da área superficial específica as amostras foram previamente tratadas a 150°C por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Análise termogravimétrica (ATG): As análises ATG foram realizadas em um equipamento TGA-50 da Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nestas análises, aproximadamente 10mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte (N₂) passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Redução à temperatura programada (RTP): Nos ensaios de RTP cerca de 100 mg do catalisador, previamente calcinados (precursor óxido), foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado

com uma mistura de gás redutor, contendo 1,75% de hidrogênio e 98,25% de argônio, a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Difração de Raio X: Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000; utilizando radiação CuK α , (V=40 KV, I=30 mA) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, os quais permitiram verificar a cristalinidade e espécies presentes na superfície do sólido analisado.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU Modelo IC-50 e Microscópio SS-550 Superscan. As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura do sólido analisado.

Reações Fotocatalíticas

Para os ensaios com reação, inicialmente preparou-se uma solução aquosa padrão, efluente sintético, com concentração inicial de 20 ppm do corante azul reativo 5G. No reator foram adicionados 500mL dessa solução juntamente com 250mg de catalisador. A solução aquosa foi mantida em agitação magnética constante, na presença de oxigênio numa vazão de aproximadamente 50cm³/min e à temperatura ambiente. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados na presença e ausência de irradiação ultravioleta fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W. Para quantificar a variação da concentração do corante reativo azul 5G com o tempo de reação, amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo durante a reação, centrifugadas e filtradas com filtros Millipore de 0,45 μ m para retirada dos catalisadores e, em seguida, enviadas para as leituras da absorbância das mesmas no espectrofotômetro UV-VIS e análise por cromatografia líquida (HPLC). Foram também realizados testes de descoloração do corante reativo azul 5G na ausência dos catalisadores e na presença de irradiação ultravioleta, fornecida por

uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 Watts.

Análise Cromatográfica

Para acompanhar qualitativamente a evolução da degradação do corante reativo azul 5G, presente no efluente sintético, visualmente pela redução do pico característico do corante no cromatograma e para identificar a possível formação de compostos intermediários, amostras iniciais e efluentes do reator, previamente filtradas em filtro Millipore (0,45 μm) para retirada do catalisador utilizado na reação, foram analisadas por cromatografia em fase líquida (HPLC), usando um aparelho VARIAN-Detector UV-VIS modelo 9050, equipado com bomba modelo 9010 e com um injetor Rheodyne de volume igual a 10 μL . Acoplado a um computador equipado com um sistema de aquisição de dados e um software LC Workstation Versão 6.20 da VARIAN, com o qual foi possível verificar a descoloração e a degradação do corante. As amostras dos corantes foram analisadas em uma coluna C18 MCH da VARIAN para CLAE (4mmx30cm), com tamanho de partículas igual a 10 μm . As melhores condições de análise foram ajustadas experimentalmente, considerando-se os sistemas isocrático e de gradiente e diferentes eluentes em diferentes proporções. O melhor sistema de análise selecionado foi uma fase móvel constituída de uma mistura de água e acetonitrila na proporção de 90:10, em volume, na vazão de 0,8 mL/min, valor ideal para a eficiência da mesma, em sistema isocrático, e no comprimento de onda característico para o corante em estudo, 266 nm. O detector utilizado foi 330 UV-Vis no comprimento de onda característico para os corantes (266nm).

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

Área superficial específica (área B.E.T), volume específico e diâmetro médio de poros: Os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados em atmosfera oxidante de ar sintético a 200°C por 4 horas, encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1. Área B.E.T. dos catalisadores sol-gel

Área Superficial Específica (B.E.T.) (m ² /g)		
Catalisadores	Não-calcinado ^b	Calcinado ^c
TiO ₂	6	30
1%Ag/TiO ₂	190	165

^aCatalisadores secos a pressão reduzida a 170°C por 24 horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 4 horas.

Tabela 2. Volume específico de poros dos catalisadores sol-gel

Volume de Poros (cm ³ /g)x10 ³		
Catalisadores	Não-calcinado ^b	Calcinado ^c
TiO ₂	7,78	10,83
1%Ag/TiO ₂	102,6	75,32

^aCatalisadores secos a pressão reduzida a 170°C por 24 horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 4 horas.

Tabela 2. Diâmetro médio de poros dos catalisadores sol-gel

Diâmetro Médio de Poros (Å)		
Catalisadores	Não-calcinado ^b	Calcinado ^c
TiO ₂	48	27
1%Ag/TiO ₂	31	26

^aCatalisadores secos a pressão reduzida a 170°C por 24 horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 4 horas.

De acordo com a Tabela 1, os catalisadores sol-gel a base de prata “suportados” em titânia apresentaram elevados valores para a área superficial específica, sendo maiores para as amostras não calcinadas do que para amostras calcinadas enquanto que para a titânia sol-gel, houve um aumento considerável no valor da área superficial específica com o tratamento térmico de calcinação (Tabela 1).

A titânia sol-gel promovida com prata apresenta elevados valores para o volume específico total de poros, independente do tratamento térmico de calcinação, enquanto que estes resultados não são observados para a titânia sol-gel que apresentaram volume específico de poros bem menores, cerca de 10 vezes menor do que o catalisador promovido com prata,

independente do tratamento térmico de calcinação. O volume de poros do catalisador sol-gel é significativamente maior do que aquele obtido para catalisadores similares preparados por métodos tradicionais relatados na literatura (15). Desta forma, os resultados obtidos permitem comprovar que o método sol-gel é eficiente em produzir catalisadores com alta área superficial específica e, com volume específico elevados.

Por outro lado, o valor obtido para o diâmetro médio de poros da titânia sol-gel, não calcinada, foi de aproximadamente 48Å enquanto que para o catalisador sol-gel promovido com prata também não calcinado o valor obtido foi de 31Å. O tratamento térmico de calcinação diminui o diâmetro médio de poros dos catalisadores, promovidos ou não com prata conduzindo a um valor médio de aproximadamente 27Å.

Os altos valores obtidos para a área superficial específica com os catalisadores sol-gel estão de acordo com os valores citados na literatura (15,17,18).

Análise termogravimétrica (ATG)

Os perfis ATG/DATG de calcinação dos catalisadores preparados pelo método sol-gel mostram a presença de vários picos, indicando que ocorreu perda de massa em diferentes regiões de temperatura, região de baixas temperaturas, entre 100°C e 180°C, e região de altas temperaturas, entre 300°C e 450°C. Contudo, observa-se que com o aquecimento programado, para temperaturas superiores a 450°C, os catalisadores continuam perdendo massa. Desta forma, a perda total de massa observada desde a temperatura ambiente até 1000°C foi de aproximadamente 19,4% para a titânia sol-gel enquanto que para o catalisador sol-gel 1%Ag/TiO₂ a perda total de massa foi de aproximadamente 27,7%. De fato, o catalisador sol-gel antes da etapa de calcinação contém os solventes usados na preparação do catalisador e os resíduos orgânicos derivados destes solventes e de grupos alcóxidos dos materiais iniciais. Estes solventes e resíduos orgânicos são eliminados com os tratamentos térmicos, o que explica o aparecimento de picos em diferentes regiões de temperatura. Desta forma, os picos que aparecem na região de baixas temperaturas correspondem à perda de água adsorvida na superfície dos

catalisadores, à perda de água das intercâmbias e etanol adsorvidos na matriz gelatinosa. Os picos que aparecem na região de altas temperaturas podem ser atribuídos à eliminação de cloro, proveniente do sal precursor e à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis, usados na preparação dos catalisadores, conduzindo à formação de óxidos e óxidos mistos (15,17). Portanto, os resultados obtidos com a análise ATG complementam aqueles obtidos na determinação da área B.E.T. expostos anteriormente, em que a alta área superficial obtida para os catalisadores sol-gel pode ser atribuída à eliminação, com tratamentos térmicos, dos resíduos orgânicos química e firmemente ligados no gel seco.

Redução à temperatura programada (RTP)

O perfil de redução à temperatura programada obtido para a titânia sol-gel, calcinada, mostra claramente a inexistência de picos de redução ou de consumo de hidrogênio, o que num primeiro instante poderia indicar que nestas condições estariam livres de qualquer tipo de contaminantes e livre de cloro, o qual poderia liberar-se na forma de HCl (14). O perfil de RTP obtido para o catalisador sol-gel 1%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 4 horas, por sua vez, apresentou um único pico de redução, largo e de baixa intensidade, com máximo de temperatura por volta de 200°C, que pode ser associado à redução de uma espécie oxidada de prata, Ag⁺¹ → Ag⁰, que não apresenta interação com o suporte (22).

Difração de Raios X

As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos com a difração de raios x para os catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método sol-gel, calcinados a 200°C por 4 horas. Os picos observados para os catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ foram comparados com dados padrões publicados pela JCPDS (1995).

De acordo com os difratogramas os catalisadores sol-gel apresentam-se praticamente amorfos, com apenas alguns picos característicos da fase cristalina anatase. Resultados similares foram obtidos com a TiO₂ xerogel (23).

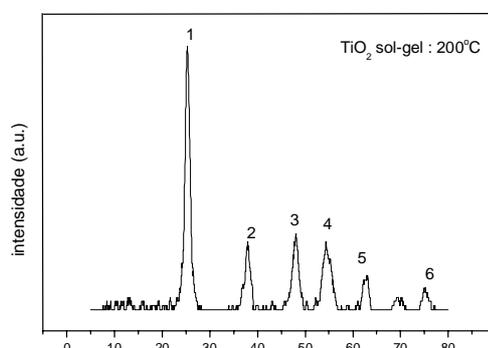


Figura 1. Difratoograma de raios x do TiO₂ sol-gel, calcinado a 200°C por 4 horas.

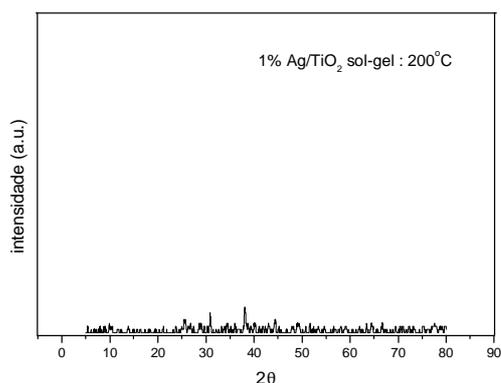
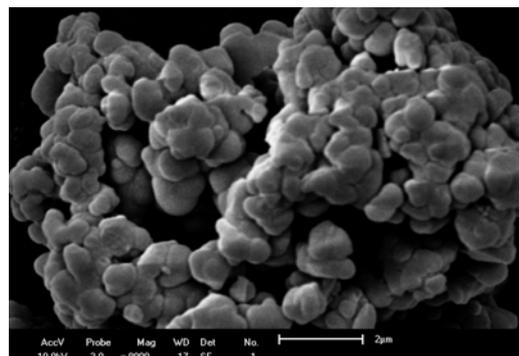


Figura 2. Difratoograma de raios x do 1%Ag/TiO₂ sol-gel, calcinado à 200°C, por 4 horas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, as micrografias dos catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ preparados pelo método sol-gel, calcinados a 200°C por 4 horas em atmosfera de ar sintético obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observa-se por meio das fotografias que a titânia sol-gel apresenta uma estrutura superficial composta por cristais formando grandes aglomerados. Por outro lado, o catalisador 1%Ag/TiO₂ sol-gel aparenta possuir uma estrutura mais rígida e menos porosa do que a titânia sol-gel pura, o que pode ser observado por meio dos contornos de seu relevo estrutural, transmitindo a impressão de ser formado por um único bloco. Devido às limitações do equipamento não foi possível identificar a presença do metal (Ag) nos catalisadores. A análise permitiu apenas visualizar a morfologia dos óxidos que compõem a superfície dos catalisadores e que se encontram em maiores quantidades.

Figura 3. Micrografia do TiO₂, sol-gel, calcinado a



200°C por 4 horas, aumento de 6000 vezes.

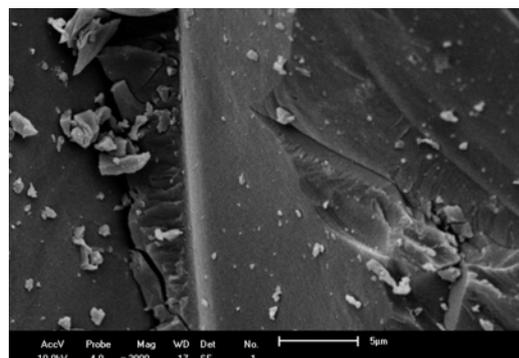


Figura 4. Micrografia do catalisador sol-gel 1%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 4 horas, aumento de 6000 vezes.

Reações fotocatalíticas

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos com os testes de descoloração do corante reativo azul 5G pelos catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método sol-gel, calcinados a 200°C por 4 horas em atmosfera de ar sintético, na ausência de luz (testes de adsorção) e também os resultados obtidos com os ensaios realizados na ausência dos catalisadores e na presença de irradiação ultravioleta fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 250W. Os resultados obtidos, nas condições do teste, indicam que tanto o TiO₂ sol-gel quanto 1%Ag/TiO₂ sol-gel apresentaram uma pequena percentagem de adsorção na superfície dos catalisadores, da ordem de 4%, para 2 horas de reação. Desta forma, o estudo de adsorção prevê uma adsorção mínima do corante na superfície dos catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método sol-gel e previamente calcinados 200°C por 4 horas.

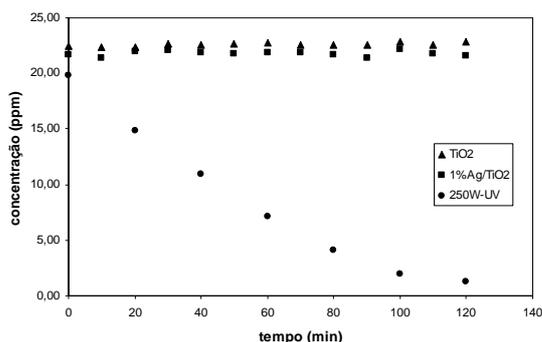


Figura 5. Testes de descoloração, na ausência de luz, para o TiO₂ (▲) e 1%Ag/TiO₂ (■), sol-gel, calcinados 200°C por 4 horas e testes de descoloração na ausência dos catalisadores (●).

Por outro lado, os resultados obtidos com os testes de descoloração do efluente sintético, contendo o corante reativo azul 5G, na concentração de 20 ppm, na ausência dos catalisadores e na presença de irradiação ultravioleta, fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 250 Watts, nas condições do teste, indicam que a aplicação da irradiação UV, na ausência do fotocatalisador, conduziu a uma descoloração do corante reativo azul 5G de aproximadamente 95%, para 2 horas de reação (Figura 5).

A Figura 6, por sua vez, apresenta a variação da concentração do corante reativo azul 5G com o tempo de reação obtida com os ensaios fotocatalíticos realizados na presença dos catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método sol-gel, previamente calcinados a 200°C por 4 horas e, na presença de irradiação ultravioleta fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 250W. De acordo com os resultados apresentados na Figura 6, a aplicação da irradiação ultravioleta conduziu, aparentemente, a descoloração total do corante reativo azul 5G na presença dos catalisadores sol-gel; e a adição da prata na titânia não exerceu influência significativa na velocidade da reação de degradação do corante reativo azul 5G, nas condições estudadas.

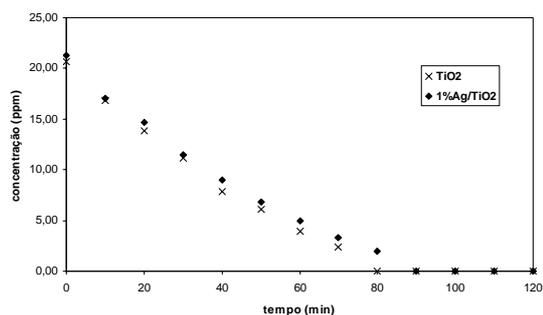


Figura 6. Variação da concentração do corante reativo azul 5G com o tempo de reação na presença do TiO₂ e do 1%Ag/TiO₂, sol-gel, calcinados, sob irradiação 250W-UV.

Analisando as Figuras 5 e 6 observa-se que a fotólise conduz a uma descoloração do corante reativo azul 5G de aproximadamente 95% para 2 horas de reação (Figura 5) enquanto que a percentagem de degradação fotocatalítica do corante reativo azul 5G na presença de irradiação UV (250W) e na presença dos catalisadores sol-gel TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ é de 100%, para 80min e 90 min de reação, respectivamente (Figura 6). Desta forma, a descoloração obtida para o corante reativo azul 5G pode ser atribuída a diferentes processos, a saber, à fotólise ou à reação fotocatalítica isoladamente ou ainda a descoloração obtida não se deve isoladamente ao processo fotocatalítico, mas ao processo combinado entre a degradação fotocatalítica e a fotólise, que tem grande influência na descoloração do corante azul reativo 5G. Desta forma, para acompanhar a evolução da descoloração e/ou da degradação do corante reativo azul 5G, com possível formação de compostos intermediários para a reação que conduziu somente à descoloração do corante foram realizadas análises cromatográficas qualitativas por meio de cromatografia em fase líquida (HPLC).

A Figura 7 apresenta os cromatogramas obtidos com os testes de descoloração/degradação do corante reativo azul 5G realizados na presença dos catalisadores sol-gel TiO₂ (Figura 7a) e 1%Ag/TiO₂ (Figura 7b), calcinados a 200°C por 4 horas, na presença de irradiação ultravioleta fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 Watts.

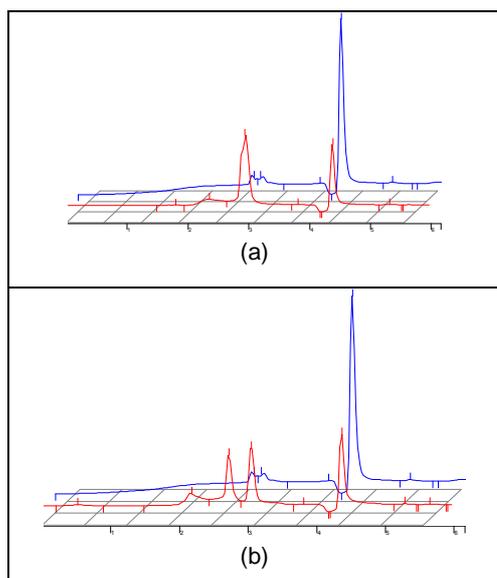


Figura 7. Cromatogramas das amostras coletadas antes e após a descoloração do corante azul reativo 5G na presença do (a) TiO_2 e do (b) 1% Ag/TiO_2 , sol-gel, sob irradiação 250W-UV

De acordo com a Figura 7 observa-se claramente por meio dos cromatogramas obtidos que o tratamento fotocatalítico provoca alterações significativas na distribuição dos produtos da reação, conduzindo ao desaparecimento do corante reativo azul 5G e ao surgimento de espécies intermediárias. No decorrer do tempo de degradação ocorre a diminuição de alguns picos e o aumento de outros o que indica uma provável insatisfação na degradação, apesar da descoloração observada visualmente e comprovada pelas análises de absorbância no espectrofotômetro UV-VIS. Desta forma, observa-se em função dos resultados obtidos com os experimentos realizados somente na presença da luz e também com aqueles realizados somente na presença dos catalisadores, que estes dois processos utilizados isoladamente não conduzem a um desempenho global satisfatório, isto é, quando utilizados isoladamente não alcançam a descoloração total, apesar de que na presença da irradiação ultravioleta e na ausência de fotocatalisador ocorreu, aproximadamente, 95% de descoloração do corante reativo azul 5G, conforme mencionado anteriormente. Contudo, a combinação entre a irradiação e a presença do catalisador aumenta a velocidade da reação de

degradação do corante, indicando um efeito benéfico dessa combinação na descoloração/degradação do corante. Desta forma, a combinação entre o catalisador e a irradiação é necessária para que ocorra a descoloração e também a degradação do corante, apesar do surgimento de espécies intermediárias, uma vez que a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos presentes em solução aquosa ocorre com a fotoexcitação do semicondutor, seguida pela formação do par elétron-lacuna na superfície do catalisador.

Por outro lado, a baixa atividade observada para os catalisadores sol-gel, na efetiva degradação do corante azul reativo 5G em parte pode ser atribuído a fenômenos ocorridos durante o processo de preparação e de calcinação dos catalisadores, que não produziram materiais cristalinos, com fases cristalinas do tipo anatase, conforme comprovado pelas análises de DRX, e, em parte durante o processo de secagem, que provavelmente não apresentou a mesma eficiência para todas as amostras (24).

Conclusões

Os catalisadores sol-gel TiO_2 e 1% Ag/TiO_2 , calcinados a 200°C por 4 horas, apresentaram uma pequena percentagem de adsorção do corante reativo azul 5G, da ordem de 4% para 2 horas de reação.

Os testes de descoloração na ausência dos fotocatalisadores (fotólise), nas condições do teste, indicam que a aplicação da irradiação ultravioleta conduziu a uma descoloração do corante reativo azul 5G de aproximadamente 95%, para 2 horas de reação.

A aplicação da irradiação ultravioleta conduziu, aparentemente, a descoloração total do corante reativo azul 5G na presença dos catalisadores sol-gel; e a adição da prata na titânia não exerceu influência significativa na velocidade da reação de degradação do corante reativo azul 5G, nas condições estudadas.

O tratamento fotocatalítico de efluentes contendo corantes provoca alterações significativas na distribuição dos produtos da reação, conduzindo ao desaparecimento do corante reativo azul 5G e ao surgimento de espécies intermediárias.

A combinação entre a irradiação e a presença do catalisador aumenta a velocidade da reação de degradação do corante, indicando um efeito benéfico dessa combinação na descoloração/degradação do corante. Desta forma, a combinação entre o catalisador e a irradiação é necessária para que ocorra a descoloração e também a degradação do corante, apesar do surgimento de espécies intermediárias.

A baixa atividade dos catalisadores sol-gel observada na efetiva degradação do corante reativo azul 5G pode ser atribuída a fenômenos ocorridos durante o processo de preparação e de calcinação dos catalisadores, que não produziram materiais cristalinos, com fases cristalinas do tipo anatase, ativas neste tipo de reação.

Agradecimentos

À Capes pelo apoio financeiro concedido e ao DEQ-PEQ/UEM pelo suporte técnico.

Bibliografia

1. Correia, V. M.; Stephenson, T.; Judd, S. J., 1999, *Environmental Technology*, 15, 917-929.
2. Bertazzoli, R.; Pelegrini, R., 2002, *Química Nova*, 25, 477-482.
3. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P., 2001, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
4. Georgiou, D.; Melidis, P. Aivasidis, A.; Gimouhopoulos, K., 2002, *Dyes and Pigments*, 52, 69-78.
5. Ledakowicz, S.; Solecka, M.; Zylla, R., 2001, *Journal of Biotechnology*, 89, 175-184.
6. Fox, M. A.; Dulay, M. T., 1993, *Chem. Rev.*, 93, 42-357.
7. Swamy, J.; Ramsay, J. A., 1999, *Enzyme and Microbial Technology*, 24, 130-137.
8. Balan, D. S. L., 1998, Tese de Doutorado, UNESP.
9. Fu, Y.; Viraraghavan, T., 2001, *Bioresource Technology*, 79, 251-262.
10. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., 2002, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90.
11. Styliadi, M.; Kondarides, D. L.; Verykios, X. E., 2003, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 271-286.
12. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
13. Cabrera, M. I., Negro, A. C., Alfano, O. M., 1997, *Journal of Catalysis*, 172, 380-390.
14. Robert, D., Piscopo, A., Heintz, O., Weber, J. V., 1999, *Catalysis Today*, 54, 291-296.
15. Santos, O. A. A., 1999, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
16. Costa, C. M. M.; Santos, O. A. A.; Mendes, M. J.; Jordão, E.; Bozon-Verduraz, F., 1999, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 66-1, 155-162.
17. Alonso, J. G.; Alonso, C. G.; Povh, N. P.; Santos, O. A. A., 2004, XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis-XIX SICAT, Mérida-Yucatán-México, 1, 1-8.
18. Wang, J. A., Valenzuela, M.A., Salmones, J., Vázquez, A., Garcia-Ruiz, A., Bokhimi, X., 2001, *Catalysis Today*, 68, 21-30.
19. Ahmed, M. S.; Attia, Y. A., 1995, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 402-407.
20. Chen, Y.; Wang, K.; Lou, L., 2004, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 281-287.
21. Shimizu, K.; Satsuma, A. Hattori, T., 2000, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, 239-247.
22. Santos, O. A. A.; Barnabé, É.C.; Colpini, L. M. S.; Paula, S. L., 2003, 12 Congresso Brasileiro de Catálise-Novas Fronteiras em Catálise, Angra dos Reis-RJ, 2, 983-988.
23. Shourong, Z.; Qingguo, H.; Jun, Z.; Bingkun, W., 1997, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 281-287.
24. Alonso, C. G., 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá.