

Estudo da descoloração do corante Tartrazina por fotocatalise solar

Ricardo Resplandes Paz¹, Freud Atilio², Beatriz Neri¹, Paulo dos Santos Batista³

¹Estudantes do do curso médio integrado em informática– IFTO, Campus Palmas.

²Estudantes do do curso médio integrado em mecatrônica– IFTO, Campus Palmas.

³Professor Dr. Junto a Coordenação de Ciências Matemáticas e Naturais – IFTO, Campus Palmas. e-mail: pbatista@ifto.edu.br

Resumo: O aproveitamento da energia solar representa um grande avanço na busca de um mundo mais sustentável. As aplicações científicas e tecnológicas estão sendo amplamente estudadas e ainda há muito para ser desenvolvido em função do seu potencial energético. No Brasil, devido a sua posição intertropical e extensão, existe uma enorme disponibilidade de radiação solar, que pode ser convertida em outras formas de energia, que pode ser empregada em diferentes finalidades a partir de dispositivos tecnológicos e novos materiais. Nesse aspecto, o emprego da energia solar em sistemas fotoquímicos pode se constituir em alternativa, e viável, ao para o tratamento de efluentes líquidos e gasosos, contaminados com poluentes persistentes. Nesse trabalho exploratório procurou-se avaliar a ação da radiação solar no processo de fotocatalise heterogênea empregando diferentes fotocatalisadores de dióxido de titânio (TiO_2) para promover a descoloração da tartrazina. O processo de remoção da cor da Tartrazina está relacionada com a produção de radicais hidroxila, na superfície do fotocatalisador. Esse processo é mediado pela absorção de radiação, que contendo energia suficiente, pode promover o salto de um elétron da banda de valência para a banda de condução (*bandgap*), em um semiconductor de TiO_2 . A absorção da radiação pelo fotocatalisador, bem como o resultado líquido da geração e da ação oxidativa dos radicais hidroxilas podem ser monitorados através da reação decomposição das ligações azo do corante. Dessa forma, o acompanhamento da descoloração da uma solução de corante Tartrazina foi monitorado por espectroscopia UV-Visível, observando o decaimento da absorção da banda do corante em 428nm, que está relacionada a presença da ligação azônica.

Palavras-chave: água, tartrazina, descoloração, fotocatalise solar.

1. INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural precioso e fundamental para a manutenção da vida na Terra. Ocupa 70% da superfície do planeta dentre os quais 97% dessa total formam os mares, constituindo-se de água salgada [1]. A água doce, necessária à vida está disponível em uma pequena fração do total da água presente no planeta. Boa parte desse recurso natural encontra-se disponível no Brasil, cerca de 11% [1, 2]. Esse fato aumenta a nossa responsabilidade com relação ao uso e manutenção desse recurso para as futuras gerações.

No Brasil, isso representa uma disponibilidade de 132 litros de água diários por habitante. Contudo, 10% da população não têm acesso à água tratada e 45,7% [3] não têm acesso a tratamento de esgoto [1, 3, 4]. E ainda, o crescimento populacional e desordenado, somado ao alargamento da fronteira agrícola e a industrialização têm afetado diretamente a disponibilidade e a qualidade desse recurso para o consumo humano[1-5].

O grande consumo de insumos químicos e a emissão de gases, aliados aos processos de produção de bens, e do descarte de fármacos e corantes tem se tornado um grande problema ambiental [4, 5]. E esse problema tem se agravado em função da dificuldade de degradação biológica de alguns produtos, e também, devido a limitações dos processos tecnológicos convencionais de tratamento que são empregados atualmente [6, 7].

Estudos analíticos recentes realizados no Brasil mostram que em alguns rios, a presença de substâncias proveniente de fármacos com atividade tóxica e/ou carcinogênicas, já podem ser detectadas em peixes e sedimentos [8]. Da mesma forma, algumas, como os fármacos antilipênicos, já

podem ser monitorados em estações de tratamento de esgoto [9]. Ainda, a emissão de corantes *in natura* nos rios tem sido uma prática adotada por algumas empresas alimentícias e têxteis. Dada a dificuldade inicial e os custos relativos dos processos convencionais para o tratamento desses efluentes, que por hora mostram-se ineficientes e/ou incapazes de solucionar o problema [7]. Esses casos são noticiados por vezes na mídia televisiva, devido a mortalidades de peixes e animais nos rios [10].

Nesse contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes baseadas nos Processos Oxidativos Avançados (POA) tem contribuído de forma significativa para o tratamento de efluentes industriais e águas residuárias [11-13]. Especialmente aquelas contaminadas com substâncias resistentes aos tratamentos empregados atualmente [9, 14, 15]. A Fotocatálise Heterogênea (FH) [16, 17] faz parte do conjunto dos POA [7, 11, 13] e se baseia em reações fotoquímicas desenvolvidas na superfície de partículas de alguns óxidos semicondutores, quando o mesmo é exposto a radiação adequada para tal [16, 18, 19].

O Brasil vem se destacando no cenário mundial em função da diversidade de matrizes energéticas exploradas, e particularmente em função do percentual desta que é proveniente de matriz energética renovável [20]. Devido à forte dependência estabelecida com relação às fontes de petróleo para diferentes fins, o consumo desse produto tem gerado sérios problemas ao ambiente e afetado de forma significativa o equilíbrio em diferentes ecossistemas no planeta [5, 21, 22]. Contudo, ainda é muito pouco explorada a energia solar como fonte energética. [20]

Ações mundiais, como o Protocolo de Kyoto, apoiado pelo IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática) que proporcionou o estabelecimento de metas para a diminuição das emissões de gases provenientes da queima dos combustíveis fósseis, mostra-se como uma ação política global no sentido de minimizar o impacto ambiental gerado pela ação antrópica [24]. Pesquisas recentes têm apontado e associado esses gases diretamente às mudanças climáticas no planeta [21, 24]. A utilização de combustíveis fósseis e de biomassa, somado aos custos ambientais de instalação das usinas hidrelétricas, que de forma direta e indireta agem sobre a destruição de diferentes biomas, tem motivado o interesse na busca de fontes de energia renováveis no Brasil, que como signatário do Protocolo de Kyoto, busca adequar-se as metas.

Entretanto, as emissões de gases geradores do efeito estufa e os impactos ambientais dos projetos hidrelétricos, ainda encontram desafios a serem vencidos. No atual momento, esses aspectos abrangem desde as políticas públicas para o setor, bem como no desenvolvimento tecnológico dos processos alternativos de geração de energia limpa. Essas novas propostas energéticas, ainda precisam agregar desenvolvimentos tecnológicos, para que possam se tornar viáveis e capazes de empregadas em larga escala. Isto, para que possam atender as necessidades energéticas crescentes geradas pela demanda populacional e industrial. Nessa perspectiva, a utilização da energia solar e a geração de hidrogênio vêm se destacando no cenário mundial como alternativa viável à matriz energética atual. Algumas propostas buscam alinhar a produção de hidrogênio a partir do emprego da energia solar [25], empregando o TiO_2 e seus compósitos como protagonistas desse processo e a FH como meio para tal.

2-MATERIAIS E MÉTODOS

Medida da Radiação Solar Global Incidente

Os experimentos para realização da estimativa da energia solar incidente foram realizados na cidade de Palmas no Tocantins, Brasil. A energia eletromagnética emitida pelo sol na região do espectro visível foi medida usando o equipamento MES-100 da INSTRUTHERM, através da exposição direta aos raios solares durante o período de 8 às 17h. As medidas foram realizadas com o céu límpido sem a presença de nuvens ou intercorrências significantes.

Fotocatálise usando Radiação solar

Para realização dos ensaios de descoloração foi utilizada uma solução de tartrazina $4,5 \times 10^{-4} \text{M}$, obtidos a partir da dissolução de 125mg de corante em 4 litros de água deionizada. O pH resultante da mistura não foi ajustado, ficando em 5,7. Os ensaios de fotocatalise foram feitos em batelada utilizando um recipiente de polietileno de baixa densidade, com 20 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Para os ensaios de descoloração foram empregados 1 litro de solução de corante Tartrazina previamente preparadas as quais foram adicionados 100mg de fotocatalisador. Os sistemas reacionais foram designados pelas letras A,B,C e D, pois em cada um dos frascos foram testados diferentes fotocatalisadores de TiO_2 . Os fotocatalisadores de TiO_2 foram sintetizados e/ou adquiridos anteriormente por doação, através de colaboração entre laboratórios parceiros. Os Fotocatalisadores empregados no estudo são: O TiO_2 P25, que é um produto comercial largamente empregado nesse tipo de estudo, produzido pela EVONICK-DEGUSSA CO. **(A)**. Um fotocatalisador de TiO_2 com prata sintetizado no LAFOT (laboratório de Fotoquímica da UFU) **(B)** e um fotocatalisador de TiO_2 -P25 sensitizado com ftalocianina de zinco (Laboratório de Fotoquímica da UFU) **(C)**. Ainda, foi estudado o processo de descoloração da solução apenas sem a utilização de fotocatalisador **(D)**, teste de branco. Para estimativa da descoloração foi empregado um espectrofotômetro Hach, modelo 6000 e as leituras foram acompanhadas através da intensidade de absorção da banda visível do espectro eletromagnético centrada em 428nm. As medidas foram realizadas com auxílio de cubeta de quartzo com caminho óptico de 10mm a uma temperatura média de 25°C .

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um dia típico de inverno na cidade de Palmas foi possível acumular uma dose de aproximadamente 7KWh/m^2 . Considerando a disponibilidade diária de radiação solar ao longo das estações e por conseguinte ao longo dos anos, a quantidade de energia assume valores consideráveis e sem par para as tecnologias empregadas na produção de energia.

Da mesma forma, percebe-se que a quantidade de energia tem o seu pico em torno do meio dia, atingindo valores aproximadamente de 900W/m^2 , para um ciclo de 12 horas de insolação a partir das oito horas da manhã. A quantidade de energia que chega a superfície da Terra sob a forma eletromagnética é dependente do horário. Ainda, a composição da luz, em termos de comprimentos de onda, e conseqüentemente de energia também varia.

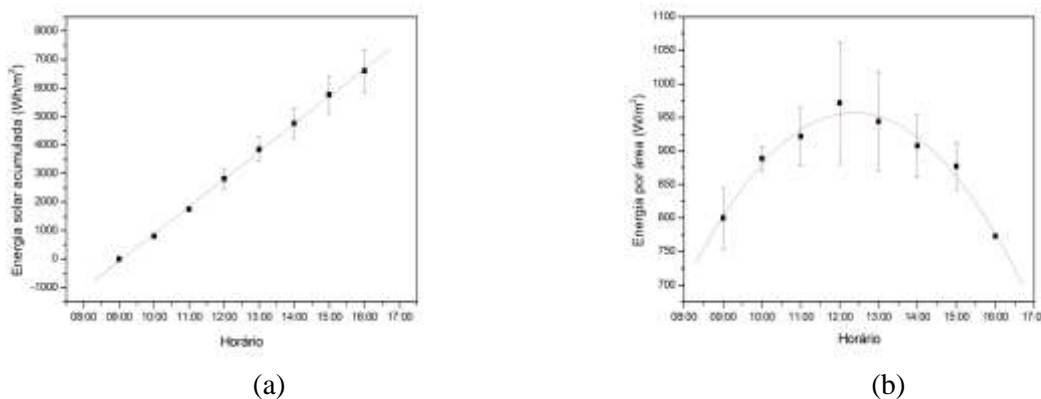


Figura 1 – (a) Energia acumulada por um metro quadrado durante a variação do horário, em um dia típico de inverno, sem nebulosidades na cidade de Palmas. (b) Variação da energia recebida na

superfície de um metro quadrado na cidade de Palmas em um dia típico de inverno, sem nebulosidades. Desvio padrão em função da tomada de medidas em dias diferentes.

A radiação solar é composta por diferentes comprimentos de onda, a fração dessa luz que chega até a superfícies da Terra estende-se da região ultravioleta até a região infravermelho do espectro eletromagnético. Segundo Alados-Arboledas, a fração de radiação ultravioleta, que compõem a radiação solar e que chega na superfície da Terra varia de 6 a 8.7% radiação global incidente, dependendo da região do globo terrestre. De acordo com os resultados obtidos na figura 1, esses valores representam uma energia de 54W/m^2 e $78,3\text{W/m}^2$ que durante o dia geram 420Wh/m^2 a 610Wh/m^2 somente na região do ultra violeta, que é uma faixa de radiação que pode ser absorvida pelo fotocatalisador.

O dióxido de titânio é um material semicondutor, cuja absorção ótica ocorre na região do ultravioleta. A absorção de fótons com energia superior a do *bandgap* do material, produz a formação de um par elétron-buraco, que na interface com a solução encontra a presença da solução aquosa e de gases dissolvidos, como por exemplo o Oxigênio. A interação dos elétrons excitados (Banda de condução) fotogerados pelo processo de absorção de fótons no material, induz o processo fotoquímico. Esse processo fotoquímico é mediado pela formação reação de radicais hidroxila, e esse processo é muito rápido [27]. A ação dos radicais hidroxilas fotogerados é a responsável pela oxidação da matéria orgânica, proporcionando a total conversão em gás carbônico e água, conhecida como mineralização. Dentre os fotocatalisadores empregados no estudo o dióxido de titânio $\text{TiO}_2\text{-P25}$ foi o mais ativo em função da sua capacidade de descoloração da solução de tartrazina.

Através desse indicativo pode-se perceber que o $\text{TiO}_2\text{-P25}$ tem maior habilidade em ficar na forma de suspensão, quando comparado com os outro dois fotocatalisadores. Esse aspecto influencia diretamente sobre a descoloração uma vez que limita a troca de reagentes na superfície do mesmo, que é reforçado pela evidência de maior variação na absorção no sistema de fotocatalise empregando o P25. A dificuldade em se manter em solução é apenas um dos aspectos que podem influenciar na taxa de reação. A atividade de geração de radicais hidroxila, em função da sua morfologia, estrutura cristalina, área superficial e absorção de fótons constituem-se em parâmetros igualmente importantes. Segundo a tabela 1 podemos perceber que ocorre uma significativa diminuição da absorção da banda usando o sistema com o $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Contudo, mesmo a coloração amarela referente a absorção da ligação azóica da tartrazina não sendo mais percebida, o valor da absorção ótica não zerou. Isto deve-se ao fato da formação de uma suspensão de TiO_2 que passa a espalhar a luz, dificultando a medida do valor real da absorção ótica.

A formação de uma suspensão facilita no processo de interação dos radicais oxidante fotogerados com tartrazina. Nos sistemas (B) e (C), mesmo sob agitação constante não foi formada uma suspensão resultando em uma ação localizada e discreta. A utilização do fotocatalisador associado com prata, bem como o uso do fotocatalisador sensibilizado com ftalocianina de zinco referem-se a tentativas sintéticas em produzir materiais mais eficientes no processo de absorção e conversão fotoquímica. No primeiro caso a prata tem a função de criar centros atratores de elétrons, e isso dificulta o processo de recombinação do elétron com o buraco limitando a extensão da reação química. Já o fotocatalisador sensibilizado procura estender os limites da absorção de fótons além da região visível, mediados pela presença da ftalocianina de zinco que apresenta absorção na região do visível e possibilidade de injetar o elétron diretamente na banda de condução do TiO_2 , promovendo dessa forma o efeito de geração de radicais hidroxila.

De forma geral o emprego desses dois fotocatalisadores (B) e (C) aproximam-se do resultado do sistema (D) que não possui fotocatalisador, figura 2. Isto reforça que os fotocatalisadores empregados não exibem o efeito esperado. Este fato pode estar associado a dificuldade em manter-se em solução ou propriamente a baixa atividade dos mesmos. Testes desse dois materiais conduzidos com os fotocatalisadores na forma de filmes, podem trazer mais informações sobre a correlação entre a fotoatividade e o processo de síntese e seus desdobramentos.

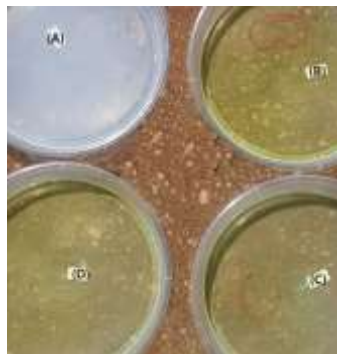


Figura 2 –Coloração das soluções de tartrazina após 60 minutos de exposição a radiação solar no período de 11:00 até 12:00, para os diferente fotocatalisadores sendo: A (TiO_2 –P25 EVONICK-DEGUSSA Co.), B (TiO_2 com 5% de Prata) e C (TiO_2 P25 sensibilizado com Ftalocianina de ZINCO). O "D", solução de Tartrazina com exposição direta ao sol.

Tempo	Energia		Absorção em 428nm			
	Wh/m ²	W/m ²	(A)	(B)	(C)	(D)
0 (TiO_2)	0	0	0,893	0,271	0,271	0,268
15	253	916	0,636	0,272	0,265	0,278
30	484,2	912	0,516	0,286	0,239	0,285
45	705,6	910	0,500	0,290	0,228	0,301
60	956,7	885	0,459	0,295	0,195	0,304

6. CONCLUSÕES

A tartrazina pode ser descolorida através do emprego de fotocatalise heterogênea usando TiO_2 . A fotoatividade do TiO_2 P25, frente aos outros óxidos testados é maior traduzindo-se no tempo de descoloração da solução. A dificuldade em manter-se em solução é uma das causas da baixa atividade de descoloração da solução, haja vista que em outro estudos os fotocatalisadores exibiram efeito pronunciado. A solução de tartrazina não descolore apenas pela ação da radiação solar, uma vez que no ensaio em branco (sem catalisador) isso não aconteceu. Na região Norte concentra-se a maior quantidade de água doce do Brasil. É também uma região que apresenta os menores índices de saneamento, de escolaridade e densidade demográfica, esses aspectos contribuem significativamente para uma potencial contaminação em larga escala do rios, lagos e lençol freático. A expansão da agroindústria e novos empreendimentos de geração de energia tem alterado significativamente a região. Contudo, a disponibilidade de luz solar, em quantidade e ao longo de todo ano favorece o emprego de tecnologias oxidativas para o tratamento de efluentes, baseados em óxidos fotoativos para mitigação ambiental. O desenvolvimento de sistemas com essa tecnologia apresentam um grande potencial de aplicação nessa região.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem ao IFTO pela bolsa de ICJ 2013-2014, Produtividade em Pesquisa e ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado (IQ-UFU) pela amostras de TiO_2 sensibilizado com Ftalocianina de Zinco usadas no estudo.

REFERÊNCIAS

1. Ambiente, M.d.M. and M.d. Educação, *Manual de educação para o consumo sustentável*. 2005, IDEC: Brasília. p. 1-16.
2. Duarte, E.T.F.M., et al., *Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator)*. Química Nova, 2005(28): p. 921-926.
3. Neri, M.C., *Trata Brasil: Saneamento e Saúde*, FGV/IBRE, Editor. 2007, Fundação Getúlio Vargas: SÃO PAULO.
4. Annan, K., *Water hazard risks*, UN, Editor. 2005: ny. p. 1-8.
5. Gore, A., ed. *A Terra em balanço: ecologia e espírito humano*. 2ª ed. 2008, Gaia: São Paulo.
6. Nogueira, R.F.P., *Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar*, in *Instituto de Química*. 1995, UNICAMP: Campinas. p. Sn.
7. Teixeira, C.P.A.B. and W.F. Jardim, *Processos Oxidativos Avançados*, in *Laboratório de Química AMBIENTAL*. 2004, UNICAMP: Campinas. p. 83.
8. Maia, D.B. and M. Dezotti, *FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE*. Química Nova, 2003. **26**(4): p. 523-530.
9. Yanga, H., et al., *Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs*. Catalysis Today, 2010(153): p. 200-207.
10. Peninha, W., *Desastre Ambiental No Rio Paraíba e Atafona N.M.d.C*. Campos, Editor. 2008, Tv Litoral.
11. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today 1999(53): p. 51-59.
12. Legrini, O., E. Oliveros, and A.M. Braun, *Photochemical Process for Water Treatment*. Chem. Rev, 1993(93): p. 671-698.
13. Sattler, C., et al., *Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis*. Water Science and Technology 2004. **49**(4): p. 189-193.
14. Machado, A.E.H., et al., *Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis*. Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2003(155): p. 231.
15. Alinsafi, A., et al., *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. Dyes and Pigment, 2007(74): p. 439 -445.
16. Fox, M.A. and M. Dulay, *Heterogeneous Photocatalysis*. Chem. Rev., 1995(83): p. 341-357
17. Palmisano, G., et al., *Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry* Chemical Communication, 2007: p. 3425-3437.
18. Chen, Y., et al., *Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2005(172): p. 47-54.
19. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates Jr., *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
20. Panzera, A.C., A.E.Q. Gomes, and D.G. Moura, *Módulo Didático: Energia no Brasil*, in *Educação Ambiental*. 2010, Centro de Referência Virtual do Professor- SEE-MG.

21. Dow, K. and T.E. Dowing, *O atlas das mudanças climáticas: mapeamento completo do maior desafio do planeta*. 2007, São Paulo: Publifolha.
22. Torres, H. and H. Costa, *População e meio-ambiente - Debates e desafios*. 2006, São Paulo: SENAC.
23. PSR. *Uma agenda energética para o Brasil*. 2006; Available from: <http://www.cni.org.br/portal/data/pages/FF808081272B58C0012730EE596D2D6E.htm>.
24. Baird, C. and M. Cann, *Química Ambiental*. Quarta ed. 2011, Porto Alegre: Bookman.
25. Agrafiotis, C.C., et al., *Hydrogen production in solar reactors*. *Catalysis Today*, 2007. **127**: p. 265-277.
26. Martins, F.R., et al. *Mapas de irradiação solar para o Brasil – Resultados do Projeto SWERA in Simpósio brasileiro de sensoriamento remoto*. 2005. Goiania: XII Simpósio brasileiro de sensoriamento remoto.
27. Batista, P.S., *Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio*. UFU, Uberlândia, 2010.