

I-076 - COMPARAÇÃO DOS SEMICONDUTORES Nb_2O_5 E TiO_2 NA FOTODEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN

Michel Zampieri Fidelis⁽¹⁾

Graduado em Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa (2017). Mestrando em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa.

Yuri Barros Fávaro⁽²⁾

Graduando em Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Ponta Grossa.

Giane Gonçalves Lenzi⁽³⁾

Graduada em Engenharia Química -Universidade Estadual de Maringá (2001). Mestrado em Engenharia Química- Universidade Estadual de Maringá (2004). Doutorado em Engenharia Química-Universidade Estadual de Maringá (2008). Pós-doutorado no Politecnico di Torino (2010).

Endereço⁽¹⁾ Av. Monteiro Lobato, s/n – km 04 – Bloco H – Ponta Grossa – PR – CEP: 84016-210 – Brasil – Tel: +55 (42) 3220-4800 - e-mail: michelmzzf@gmail.com.

RESUMO

O triclosan é um micropoluente e efluente emergente que está sendo estudado devido aos seus potenciais malefícios aos corpos hídricos e seres vivos. No presente trabalho, o componente foi degradado via fotólise e fotocatalise heterogênea com aplicação dos semicondutores Nb_2O_5 e TiO_2 , utilizando o processo batelada. O modelo cinético foi montado a partir da melhor condição do processo, dado pelo pH 8,5, massa de catalisador sendo 0,1g e a temperatura de calcinação do catalisador com 500 °C. O resultado com o dióxido de titânio foi o melhor, com pouco mais de 98% de degradação do triclosan em 30 minutos de atividade fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise, Triclosan, Pentóxido de Níbio.

INTRODUÇÃO

A crescente utilização de novos componentes em produtos domésticos, fármacos, hormônios e de higiene pessoal vem alterando a composição da biota aquática, fazendo com que o atual processo de tratamento de água e efluentes se torne insuficiente, contribuindo para o aumento significativo de contaminantes emergentes encontrados em águas superficiais.

Os chamados contaminantes emergentes (CEs), são relacionados como novos poluentes que, até alguns anos atrás, não eram detectados, ou eram considerados de baixo risco ao meio ambiente e não possuíam regulamentação. Entre eles o triclosan (TCS), 2-(2,4-diclorofenoxy)-5-clorofenol, vem se destacando. Devido a suas propriedades bactericidas, é muito utilizado em produtos de higiene pessoal (sabões, cremes, pastas de dente, enxaguantes bucais, xampus, etc.). O triclosan se tornou um dos bifenóis mais utilizados nos últimos 40 anos, sendo muito empregado em produtos de higiene pessoal, com concentração 0,30% em volume, equivalendo essa a máxima, segundo a Resolução RDC 79/2000 da ANVISA e tem sido encontradas em amostras de diferentes estações de tratamento de esgoto.^[1,2,3]

Os processos oxidativos avançados (POA's) são podocimentos que geram radicais livres por meio de técnicas para a degradação de componentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. O POA's heterogêneos se destacam pela utilização de catalisadores sólidos, sendo os mais utilizados os semicondutores, tais como o TiO_2 e Nb_2O_5 , devido ao seu *band-gap*, região alocada entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), a primeira é o local que os elétrons não possuem muito movimento, conhecidas também como região de baixa energia, e a segunda, conhecida como banda de alta energia, que são onde os elétrons ficam mais livres para o seus movimentos. A lacuna que possui um grande potencial positivo, é criada para a comunicação das bandas é feita pela ativação de radiação UV, que fazem os elétrons passarem de um estado de menor energia (BV) para o estado de maior energia (BC) ^[4,5,6]

Os semicondutores, usados para a fotocatalise, são compostos que possuem uma boa fotoestabilidade, fotoestabilidade, fácil obtenção e uso. Grande parte desses componentes são óxidos de metais de transição, assim como o TiO_2 que possui uma mistura de rutilo (25%) e anatase (75%), sendo extremamente utilizado devido sua alta fotoatividade, dada pela sua grande área superficial, assim como sua fotoestabilidade e ativação via solar. O semicondutor Nb_2O_5 está sendo empregado para os estudos fotocatalíticos, devido à sua fotoestabilidade e valor de *band-gap* alto, variando entre 3,1 e 4,0 eV, além de quando misturados com outros catalisadores pode aumentar a vida útil do mesmo. ^[7,8,9]

Para o presente trabalho, foram realizados experimentos em reatores de bancada utilizando uma solução de TCS e dois fotocatalisadores: Nb_2O_5 e TiO_2 , e fotólise a fim de comparação. Os testes cinéticos comparando os dois demonstraram que o Nb_2O_5 pode ser uma alternativa ao TiO_2 pois é capaz de proporcionar uma taxa de remoção do TCS muito próxima da do TiO_2 , além disso, ambos foram capazes de degradar o TCS em menos tempo quando comparados com a fotólise.

OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo comparar a atividade fotocatalítica dos semicondutores, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e dióxido de titânio (TiO_2), na degradação do TCS via fotocatalise heterogênea, utilizando o processo batelada.

METODOLOGIA

REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O triclosan (Merk, Alemanha), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) fornecido pela companhia brasileira de metalurgia e mineração (CBMM), dióxido de titânio (TiO_2) (Quimex, Brasil), acetonitrila de grau cromatográfico (Vetec, Brasil) e hidróxido de sódio (Dinâmica, Brasil).

CONTROLE ANALÍTICO

Cromatografia líquida de alta eficiência

A determinação analítica do triclosan foi adaptada de Verma e Xia utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (YL Clarity modelo 9100) equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex) e detector de ultravioleta visível (UV-VIS). O comprimento de onda foi monitorado em 280 nm. Para tal, foi construída uma curva analítica com 8 pontos em triplicata, sendo eles: 0,1; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 7,00 e 10,00 mg L^{-1} para avaliação de alguns parâmetros de mérito. ^[7]

Testes Fotocatalíticos

O estudo de degradação do triclosan foi realizado utilizando um reator de processo em batelada de bancada, conforme apresentado na Figuras 1, onde, “A” representa o reator batelada, “B” a base para agitação magnética, “C” a mangueira para resfriamento, “D” o agitador magnético, “E” a mangueira para oxigenação da reação, “F” a lâmpada para radiação UV e “G” o suporte para a lâmpada.

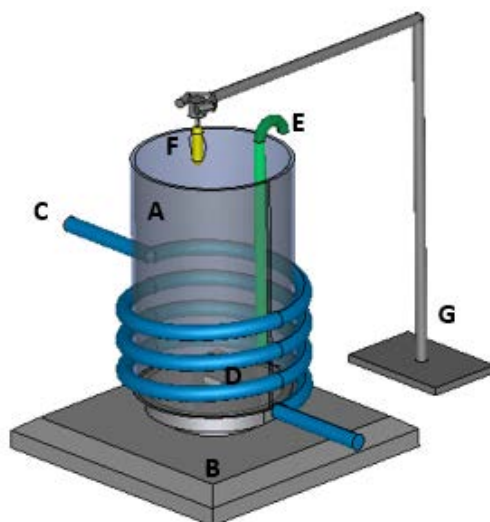


Figura 1 - Reator batelada de bancada.

Para os ensaios em batelada utilizou-se um reator com capacidade para 500 mL, equipado com agitador magnético (TE-424, Tecnal), sistema de refrigeração por banho termostático com água (Solab, Modelo SL-152/10) e oxigenação por bomba de oxigênio. Utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, sem o bulbo protetor, para que a radiação não fosse absorvida pelo vidro.

Para realizar a degradação fotocatalítica, preparou-se uma solução de triclosan de 10 ppm. A massa de catalisador foi alterada em 0,1; 0,5 e 1,0 g e o pH da solução em 7 e 8,5. O TCS possui formas desprotonadas em pH's alcalinos, influenciando em sua dissociação. Os parâmetros foram variados para a obtenção das condições ótimas de operação para cada catalisador.^[8]

Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos com radiação, oxigênio e um semicondutor. As amostras foram retiradas em tempos fixos, sendo o primeiro ponto antes do início da reação e os outros durante 120 minutos subsequentes. Estas foram centrifugadas em uma centrífuga (Excelsa Baby II 206-R) e injetadas em cromatógrafo líquido de alta resolução (HPLC) com um comprimento de onda 280 nm.

PREPARAÇÃO DOS SEMICONDUTORES

Os semicondutores, Nb_2O_5 e TiO_2 , foram calcinados gradualmente a 300 e 500°C, utilizando rampas de temperatura em uma mufla (Quimis). As temperaturas de calcinação têm por objetivo avaliar a influência da estrutura do catalisador na degradação do TCS em solução. Foram escolhidos tais catalisadores para fins comparativos cinéticos.

RESULTADOS OBTIDOS

ESTUDOS CINÉTICOS

A eficiência do catalisador foi acompanhada via HPLC para o estudo de degradação, comparou-se os resultados da fotólise com a fotocatalise em suspensão para o processo em batelada. O acompanhamento da cinética de degradação foi realizado pelo monitoramento da variação do pico característico do TCS no cromatograma. As condições ótimas de operação obtidas pela pesquisa foram, para o Nb_2O_5 e TiO_2 , uma massa de catalisador 0,1 g, pH 8,5 com temperatura de calcinação 500 °C. A Figura 2 exhibe os melhores resultados do processo em batelada

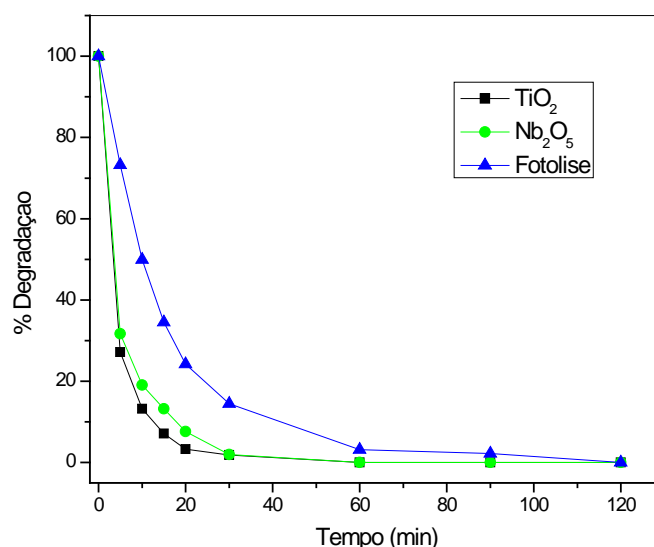


Figura 2 - Degradação do TCS por fotólise, fotocatalise heterogênea com TiO₂ e Nb₂O₅.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O melhor resultado para a degradação do TCS é com o uso do TiO₂, porém, a partir da Figura 2 pode-se analisar que o Nb₂O₅ possui uma atividade fotocatalítica muito parecida com a do TiO₂. Verificou-se também que um aumento na massa de catalisador influenciava negativamente na degradação do TCS, assim como a variação para pH's mais ácidos e neutros. Observou-se também que para temperaturas de calcinação inferiores a 500°C os catalisadores perdem eficiência.

Para comparação entre os resultados obtidos foram avaliados os tempos de meia-vida e as ordens de reação, assim é possível avaliar as vantagens proporcionadas com a utilização dos catalisadores. Os resultados ser verificados na Tabela 1.

Para os experimentos, a ordem de reação foi calculada seguindo os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem. Observa-se, a partir do valor da velocidade de reação e dos tempos de meia vida, que apesar do TiO₂ apresentar atividade fotocatalítica melhor do que o Nb₂O₅, este último pode ser utilizado como alternativa por apresentar resultados muito próximos aos do TiO₂, chegando a mesma porcentagem de degradação após 30 minutos.

Tabela 1 - Ordens de reação e tempos de meia vida das reações com fotólise, fotocatalise heterogênea com Nb₂O₅ e TiO₂

Cinética	Ordem de reação	R ²	k (min ⁻¹)	Tempo de meia vida (t1/2) (min)
Fotólise	Pseudo-Primeira ordem	0,9315	0,5526	1,2543
Fotocatalise com TiO ₂ em suspensão	Pseudo-primeira ordem	0,9805	0,7695	0,90077
Fotocatalise com Nb ₂ O ₅ em suspensão	Pseudo-Primeira ordem	0,9549	0,6948	0,9976

CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Podemos concluir que o processo de fotocatalise heterogênea é mais eficiente na remoção do triclosan quando comparado com a fotólise, com os resultados das degradações com o uso dos semicondutores Nb_2O_5 e TiO_2 . Também pode-se afirmar que a temperatura de calcinação dos semicondutores, assim como a massa destes influenciam na reação fotocatalítica. Os testes cinéticos comparando os dois catalisadores estudados demonstraram que o Nb_2O_5 pode ser uma alternativa ao TiO_2 pois, além de proporcionar uma taxa de remoção do TCS muito próxima da do TiO_2 , 98,05% contra 98,15% em 30 minutos.

A análise em fluxo contínuo é de grande valia para a aplicação industrial, entretanto não abordada no presente trabalho, ficando como recomendação a pesquisa com a condição ótima, obtida nesse material, para efeito comparativo de eficiência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000*.
2. SCHWEIZER, H.P. *Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics*. *FEMS Microbiology Letters*, v.202, p. 1-7, 2001.
3. MELO, C.F.D. Conversão do biocida triclosan catalisada por enzimas oxidativas e avaliação da remoção da atividade bacteriana. Tese (Doutorado em Engenharia Química) 157 p. Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2010.
4. TEIXEIRA, C.P.D.A.B.; JARDIM, W.D.F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos*. *Caderno temático UNICAMP, Campinas*, v.3, Agosto 2004.
5. TIBURTIUS, E.R.L.; SCHEFFER, E.W. O. *Triclosan: Destino no meio ambiente e perspectivas no tratamento de águas de abastecimento público*. *Revista Virtual de Química*, v.6, p. 1144-1159, Agosto 2014.
6. DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. *Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process*. *Water Science & Technology*, v. 21, nº 6 - 7, p. 455 - 464, 1989.
7. NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. *Quím. Nova*, v.21, n.1, p. 69-72, São Paulo. Fev. 1998.
8. BOLZON, L.B. Nb_2O_5 como fotocatalisador para degradação de Índigo de Carmina. 55f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, DF, 2007.
9. LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R. de; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. *Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea*. *Quím. Nova*, v.38, n.1. São Paulo. Jan. 2015.
10. VERMA, K S., XIA, K. *Analysis of Triclosan and Triclocarban in Soil and Biosolids Using Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction Coupled with HPLC-UV*. *Journal of AOAC International*, v.93, n.4, p. 1313-1321, 2010.
11. XU, X., KUANG, F., XU, J. *Facile synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hierarchical microcrystals*. *Research on Chemical Intermediates*, v.41, p. 63-70, 2015.