

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

Compósito PPy-TiO₂ para degradação de corantes em efluentes

PPy-TiO₂ composite for dye degradation in effluents

Nádia Stefanello, Siara Silvestri, Jandira Leichtweis, Joseane Sarmiento Lazarotto e Edson Luiz Foletto

RESUMO

As descargas de efluentes com corantes sintéticos, principalmente das indústrias alimentícias e têxteis, causa grande poluição para o meio ambiente. Nesse sentido, é importante utilizar métodos eficientes para o tratamento desses efluentes. Dessa forma, neste trabalho utilizou-se os processos de oxidação avançada (POAs), especificamente o processo de fotocatalise. Neste trabalho, utilizou-se o polímero polipirrol (PPy) e o semicondutor inorgânico dióxido de titânio (TiO₂) para a formação de um compósito. Avaliou-se a atividade fotocatalítica do compósito na presença de soluções dos corantes violeta cristal (VC), vermelho amarantho (VA) e amarelo tartrazina (AT). Para isto, adicionou-se 1 g L⁻¹ de compósito (PPy-TiO₂) a 100 mL de solução aquosa de corante (10 mg L⁻¹). Cada sistema foi mantido sob agitação magnética na ausência de irradiação por 60 min, a fim de atingir o equilíbrio. Posteriormente, os sistemas foram expostos a uma fonte de radiação ultravioleta. As espécies radicalares •OH, O₂• e h⁺ geradas pelo PPy-TiO₂ e pelo TiO₂ foram avaliadas pela adição de 10⁻⁴ mol de álcool isopropílico (IPA), benzoquinona (BQ) e ácido etilenodiamina tetraacético (EDTA), respectivamente, ao sistema solução-compósito. Para ambos corantes, o compósito mostrou-se eficiente na remoção da cor. Para o VA o máximo da remoção de cor (80%) ocorreu após 60 min e após se manteve constante. Para o AT, o compósito foi capaz de descolorir 85% em 90 min de exposição à radiação, enquanto que para o VC, a máxima remoção foi de 88% em 45 min. A redução na velocidade da reação na presença dos capturadores IPA e BQ indica que os radicais •OH e O₂• são gerados pelo compósito, ou seja, são os responsáveis por descolorir ambos corantes, mostrando-se um eficaz compósito para aplicação em reações de fotocatalise frente a degradação de poluentes ambientais, tais como os corantes.

Palavras-Chave: fotocatalise

ABSTRACT

The discharge of effluent with synthetic dyes, mainly the food and textile industries, causes great pollution to the environment. In this sense, it is important to use efficient methods for the treatment of these effluents. Thus, in this work we used the advanced oxidation processes (POAs), specifically the photocatalysis process. In this work, polypyrrole polymer (PPy) and inorganic semiconductor titanium dioxide (TiO₂) were used to form a composite. The photocatalytic activity of the composite was evaluated in the presence of solutions of crystal violet (VC), amaranth red (VA) and tartrazine yellow (AT) dyes. To this, 1 g L⁻¹ composite (PPy-TiO₂) was added to 100 ml aqueous dye solution (10 mg L⁻¹). Each system was kept under magnetic stirring in the absence of irradiation for 60 min in order to achieve equilibrium. Subsequently, the systems were exposed to a source of ultraviolet radiation. The •OH, O₂• and h⁺ radical species generated by PPy-TiO₂ and TiO₂ were evaluated by the addition of 10⁻⁴ mol of isopropyl alcohol (IPA), benzoquinone (BQ) and ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), respectively, solution-composite system. For both dyes, the composite was efficient in removing the color. For VA the maximum color removal (80%) occurred after 60 min and after remained constant. For AT, the composite was able to discolor 85% in 90 min of radiation exposure, while for VC, the maximum removal was 88% in 45 min. The reduction in the reaction speed in the presence of IPA and BQ captors indicates that •OH and O₂• radicals are generated by the composite, that is, they are responsible for discoloring both dyes, proving to be an effective composite for application in photocatalysis against degradation of environmental pollutants such as dyes.

Keywords: photocatalysis

Eixo Temático: Tecnologias ambientalmente sustentáveis

Compósito PPy-TiO₂ para degradação de corantes em efluentes

1 INTRODUÇÃO

Indústrias alimentícias e têxteis estão entre as principais indústrias que utilizam corantes sintéticos em sua produção. Uma das grandes preocupações com o meio ambiente e com a vida aquática está relacionada a descarga de efluentes com estes corantes sintéticos. Essas águas residuais, que normalmente são geradas em enormes quantidades, causam desequilíbrio nos ecossistemas devido às suas complexas estruturas moleculares, elevada toxicidade, absorção e reflexão da luz do sol, interferindo no crescimento de espécies aquáticas, inibindo a fotossíntese, causando eutrofização (RECK et al., 2018; ALBADARIN et al., 2017; HEIBATI et al., 2015). As águas residuais produzidas por estas indústrias são caracterizadas por um alto conteúdo de poluentes orgânicos (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Efluentes têxteis não-tratados, caso sejam lançados em corpos d'água superficiais, podem acarretar no rápido esgotamento do oxigênio dissolvido e impedir a penetração da luz solar, provocando mudanças nos ciclos biológicos, prejudicando os processos de fotossíntese e resultando na deterioração da qualidade da água, diminuição da solubilidade de gases e, por fim, causando efeitos tóxicos agudos à flora e fauna (KHELIFI; AYARI, 2019; LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Nos últimos anos, os processos de oxidação avançada (POAs) têm sido descritos como procedimentos eficientes para obter altos rendimentos de oxidação de diversos tipos de compostos. Estes apresentam elevada eficiência na degradação, mineralização e aumento da fração de biodegradabilidade dos poluentes recalcitrantes e refratários (KUMAR et al., 2018; LI et al., 2017; CHEKIR et al., 2017). Sendo também investigados na descontaminação de lixiviados de aterro sanitário, águas residuais de vinícolas e águas residuais industriais de curtume.

Um grande destaque dos POAs é o processo de fotocatalise, onde um semicondutor é ativado por uma fonte de radiação. O polipirrol (PPy) é um polímero condutor intrínseco (PCI), pois têm sua condutividade associada à presença de um sistema π -conjugado. Tais PCI passam de isolante a condutor através de adição de substâncias denominadas dopantes (dopagem química), sendo o termo dopante utilizado em analogia aos materiais semicondutores inorgânicos (FAEZ et al., 2000). O semicondutor inorgânico usado neste trabalho foi o dióxido de titânio (TiO₂), que é amplamente conhecido por seu potencial efeito fotocatalítico frente à poluentes emergentes (SANGARESWARI; MEENAKSHI SUNDARAM, 2015; TOBALDI et al., 2013). Quando a superfície do TiO₂ recebe radiação ultravioleta, fornece energia suficiente para a ativação de elétrons da banda de valência para a banda de condução e esses elétrons excitados em contato com o O₂ geram espécies radicalares com alto poder oxidante como o superóxido (O₂⁻) (SILVESTRI et al., 2016, 2019).

O PPy colabora neste processo evitando a recombinação deste elétron excitado com a lacuna formada por sua excitação, prolongando a eficiência do material. O PPy também serve como suporte para o TiO₂ que é nanométrico e de extrema dificuldade de remoção (SILVESTRI et al., 2019). Ademais, o PPy pode reduzir essa necessária para

ativação (*band gap*) do material combinado (PPy + óxido catalisador), fazendo com que os elétrons migrem mais rapidamente para a banda de condução e absorva uma elevada quantidade de fótons na luz visível (GAO et al., 2017). O PPy como suporte e auxiliar no processo de fotocatalise do TiO₂ foi avaliado frente degradação de alguns poluentes aquosos, tais como metanol (GAO et al., 2016), corantes azul de metileno (SANGARESWARI et al., 2015), rodamina B (LI et al., 2014) e laranja de metila (DENG et al., 2012), porém não foram encontrados estudos deste compósito frente aos corantes violeta cristal, vermelho amarantho e amarelo tartrazina, sendo este o foco deste estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para preparar o PPy-TiO₂, dispersaram-se 7 mg de TiO₂ em 80 mL de solução aquosa de pirrol 0,05 M e 20 mL de H₂SO₄ 0,2 M e 0,05 mL de H₂O₂. Esta mistura foi magneticamente agitada até tornar-se escura. A solução foi então filtrada e lavada com água deionizada duas vezes e o precipitado foi seco em dessecador.

Difração de raios-X (DRX) (difratômetro Rigaku Miniflex 300) foi utilizada para identificar as fases mineralógicas dos materiais preparados. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram registados num espectrômetro Perkin Elmer. A energia de intervalo de bandas (E_g -*band gap*) das amostras foi determinada por método Tauc, utilizando os espectros de refletância difusa (UV-2600 Plus, Shimadzu). A microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) (Tescan-VEGA3) foi usada para observar características microestruturais do compósito.

Para avaliar a atividade fotocatalítica do PPy-TiO₂ na presença dos corantes violeta cristal (VC), vermelho amarantho (VA) e amarelo tartrazina (AT), adicionou-se 1 g L⁻¹ de compósito (PPy-TiO₂) a 100 mL de solução aquosa de poluente (10 mg L⁻¹). Cada sistema foi mantido sob agitação magnética na ausência de irradiação por 60 min, a fim de atingir o equilíbrio - a adsorção do corante pelas amostras pode ocorrer durante este estágio.

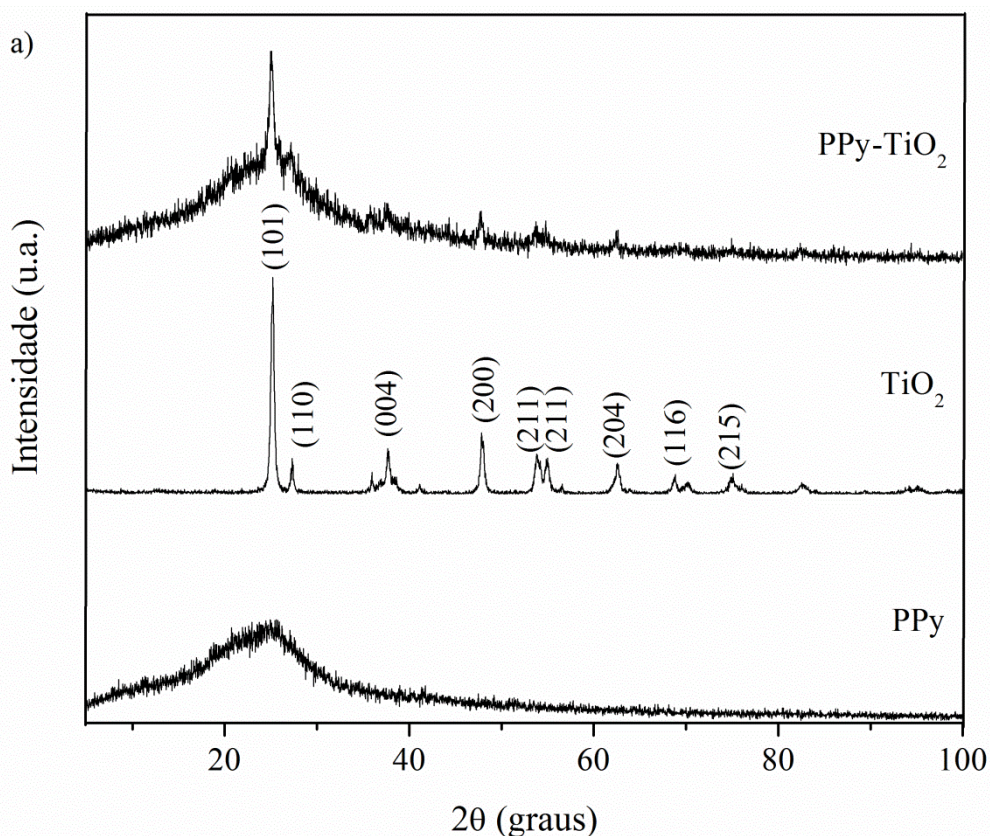
Todos os experimentos foram realizados sob as mesmas condições - em um reator de vidro ($\varnothing = 60$ mm) sob 10 W m² de irradiação UV (por uma lâmpada de luz negra - UV 15 W - F15 / GE, faixa de comprimento de onda 380-480 nm), medida com um luxímetro (MRU-201, Instrutherm), a 5 cm do reator a uma temperatura de 25 ±5 °C e sob agitação magnética constante. Alíquotas (3 mL) foram retiradas periodicamente e centrifugadas por 3 min a 4000 rpm para medir a absorbância, usando um espectrofotômetro (BEL photonics 1105).

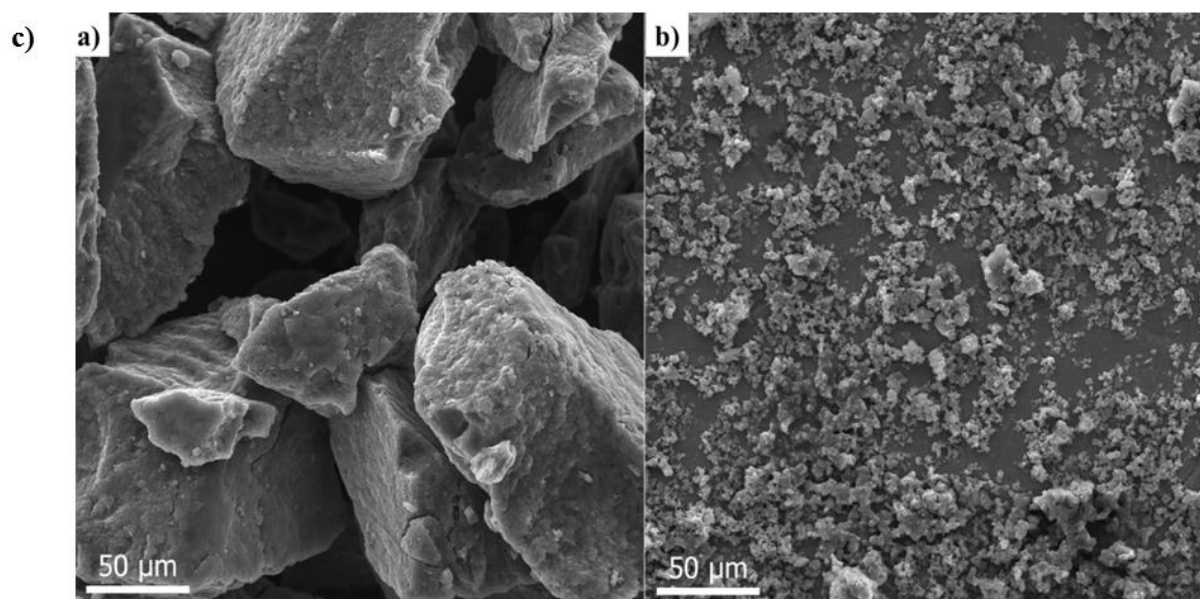
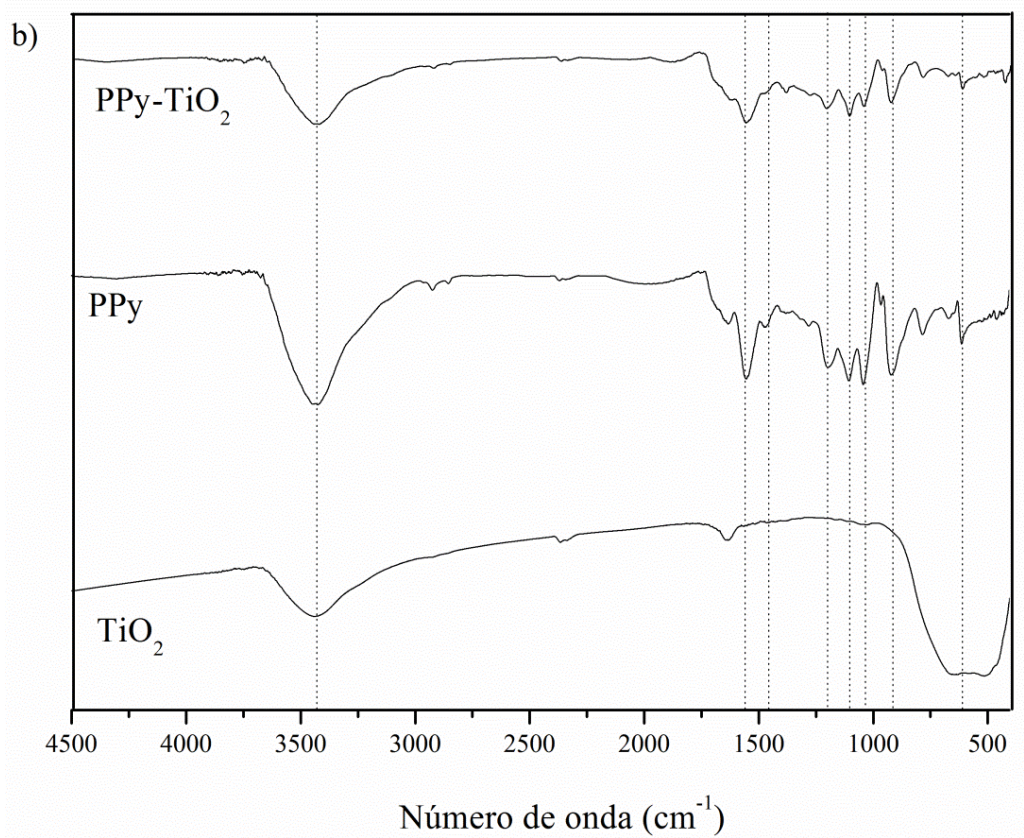
As espécies de radicais geradas pelo PPy-TiO₂ e pelo TiO₂ foram avaliadas pela adição de capturadores de radicais ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ e h^+), como álcool isopropílico (IPA), benzoquinona (BQ) e ácido etilenodiamina tetraacético (EDTA), respectivamente. Uma quantidade de 10⁻⁴ mol de cada capturador foi adicionada a cada 50 mL de solução de VA (10 mg L⁻¹) com 0,5 g L⁻¹ de PPy-TiO₂ ou apenas TiO₂. Todas as soluções foram mantidas sob agitação magnética durante a incidência da irradiação. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e analisadas por espectrômetro UV-Vis para determinação da velocidade de cada reação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito (PPy-TiO₂) e seus precursores foram caracterizados através das técnicas de difração de raios - X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e o intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) por espectroscopia UV-vis (Fig. 1). Por DRX (Fig. 1a) foi possível observar a estrutura amorfa do polímero (PPy), a estrutura cristalina do TiO₂ e um somatório das estruturas para o compósito. Por FT-IR (Fig. 1b) observa-se uma banda em 3450 cm⁻¹ indicativa da presença de O-H, referente a umidade das amostras, e bandas de estiramento na região entre 1550 e 1480 cm⁻¹, característica de ligações C=C e C-C do anel pirrólico. É possível observar que a intensidade dos picos característicos do PPy é reduzida nos picos de vibração PPy-TiO₂ e Ti-O-Ti (490-660 cm⁻¹) em comparação com o PPy e o TiO₂. A interação entre PPy e TiO₂ ocorre entre Ti e N no pirrol durante o processo de polimerização.

A Figura 1c mostra as micrografias do PPy (a) e do compósito PPy-TiO₂ (b). PPy mostrou a superfície amorfa, carente de uma forma bem definida, com camadas típicas de PPy, como relatado em (BHUGUL; CHOUDHARI, 2015; CHOUGULE et al., 2012; GAO et al., 2016; GUO; ZHOU; LV, 2013). Quando o TiO₂ foi adicionado ao PPy, o material resultante mostrou-se mais organizado, mostrando partículas menores, mais dispersas, tendendo à forma esférica. As propriedades ópticas do PPy-TiO₂, investigadas por espectroscopia UV-Vis, são mostradas na Figura 1d. A energia de *band gap* (E_g) do PPy-TiO₂ não pode ser estimada a partir dos valores de comprimento de onda, apenas a E_g do TiO₂, 3,24 eV, semelhante à relatada na literatura. Estas caracterizações confirmam a formação do polímero a partir do monômero e também a formação do compósito.





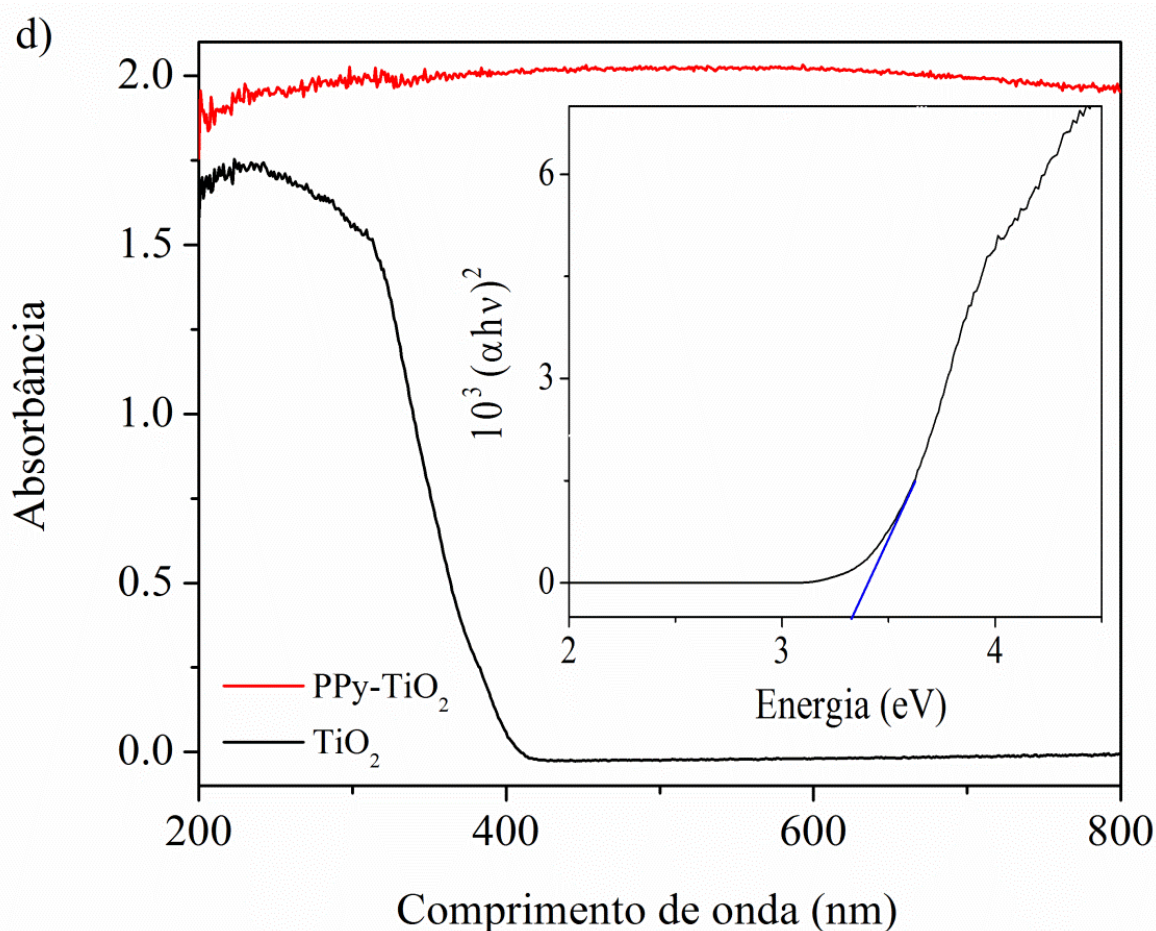


Figura 1 – a) DRX, b) FT-IR, c) MEV e d) Espectro de absorção UV-Vis e gráfico de Tauc para os precursores e o compósito.

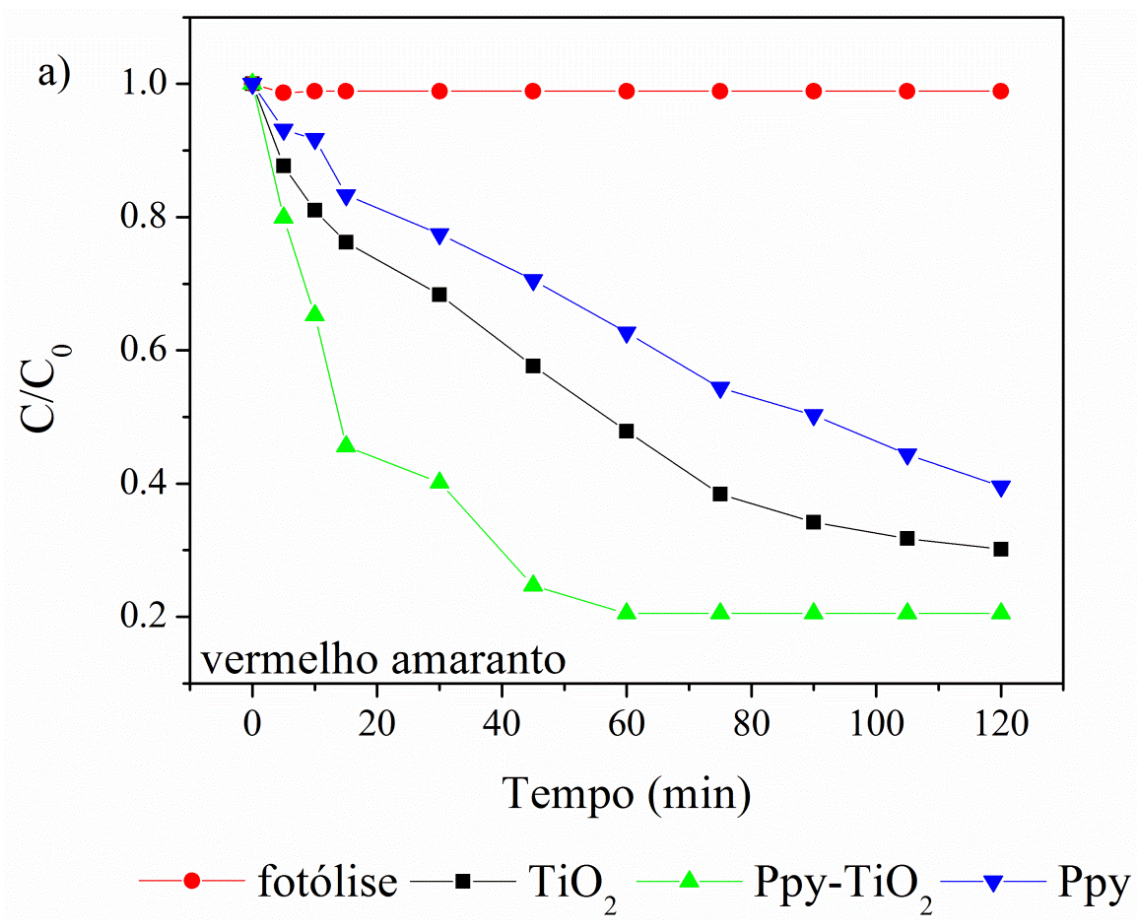
Fonte: autores.

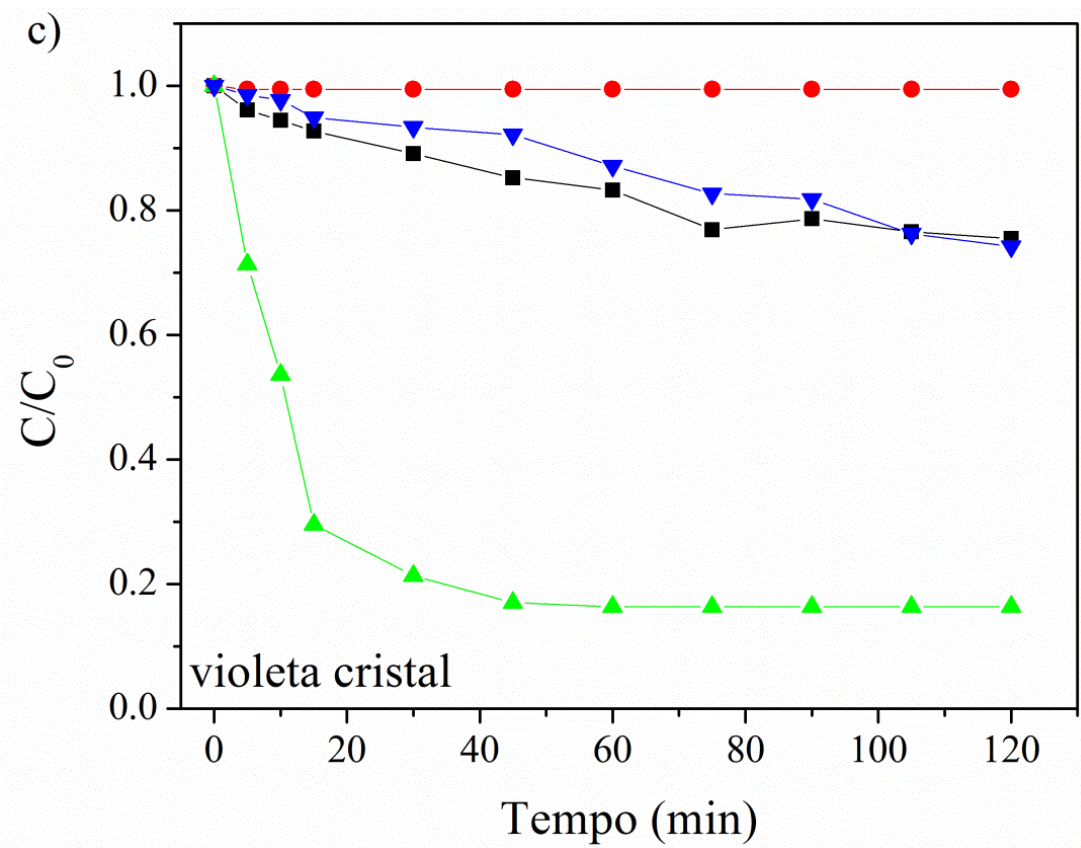
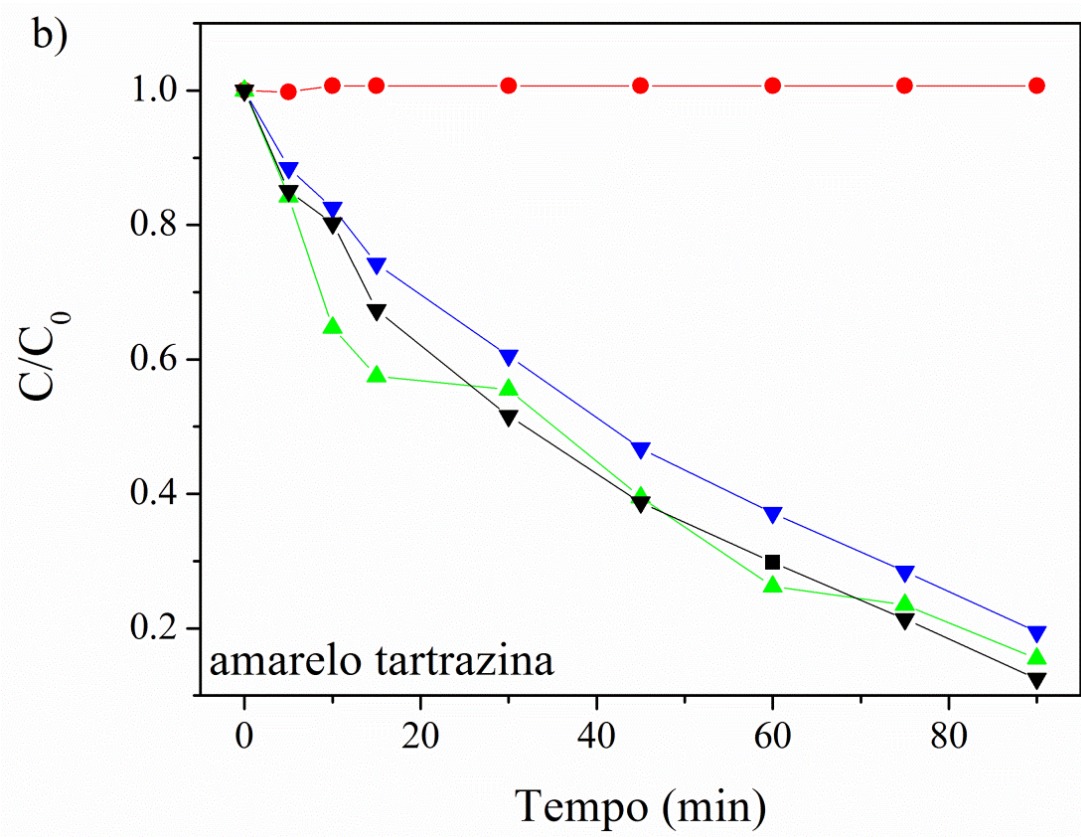
Três corantes foram avaliados quanto a capacidade de descoloração frente aos precursores (TiO_2 e PPy) e ao compósito (PPy- TiO_2). Para avaliar a capacidade do corante sofrer descoloração apenas pela presença da radiação UV, fez-se o teste de fotólise. Os resultados estão na Figura 2. Nenhum dos corantes avaliados sofreu fotólise, ou seja, quebra das ligações pela presença da radiação, evidenciando sua recalcitrabilidade. Para ambos corantes, o compósito mostrou-se eficiente na remoção da cor.

Para o vermelho amaranço (VA) (Fig. 2a), o máximo da remoção de cor ocorre após 60 min e após se mantém constante. Para o amarelo tartrazina (AT) (Fig. 2b), a descoloração máxima ocorre aos 90 min de exposição à radiação enquanto que para o violeta cristal (VC) (Fig. 2c), a descoloração máxima ocorre aos 45 min. A descoloração pelo TiO_2 para o corante AT é equivalente à descoloração na presença do compósito, para os demais corantes, a descoloração foi inferior. O PPy, por ser um polímero condutor é capaz de gerar espécies radiculares que também contribuem para o processo de remoção de cor dos corantes (Fig. 2d).

A redução na velocidade da reação na presença dos capturadores IPA e BQ indicam que os radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2\cdot^-$ são gerados pelo compósito, sendo que o TiO_2 gera principalmente radicais superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), logo, pode-se admitir que o PPy pode gerar

radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e por isso foi capaz de descolorir ambos corantes, principalmente AT.





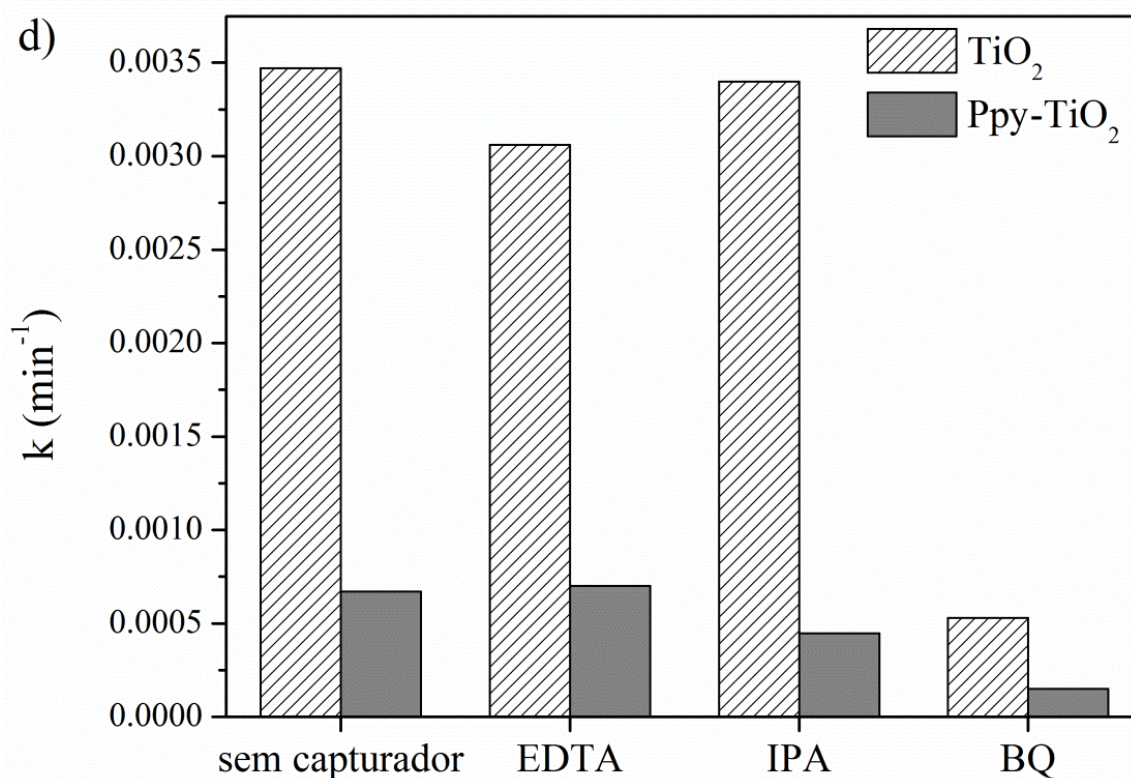


Figura 2 – Descoloração dos corantes a) VA, b) AT, c) VC e d) a cinética da reação na presença de espécies capturadoras de radicais para o TiO₂ e o composto.

Fonte: autores.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, sintetizamos com sucesso material composto TiO₂-polipirrol (PPy) via polimerização. Diferentes técnicas de caracterização confirmaram que o TiO₂ estava suportado no PPy. A atividade fotocatalítica do composto PPy-TiO₂ sob irradiação UV foi estudada experimentalmente para a remoção de cor de três corantes amplamente utilizados pelas indústrias têxteis e alimentícias e frequentemente detectados no meio aquático. Os resultados mostraram que o PPy-TiO₂ foi capaz de gerar radicais [•]OH e O₂^{•-}, responsáveis pela redução de cor dos corantes avaliados. Acredita-se que a conformação do PPy com o TiO₂ possa reduzir a energia de ativação dos elétrons (E_g), facilitando a geração de radicais livres e evitando o processo de recombinação, o que torna o composto mais eficiente que os precursores separadamente. O PPy-TiO₂ produzido apresentou maior eficiência fotocatalítica em relação ao TiO₂, mostrando-se um promissor fotocatalisador.

AGRADECIMENTOS

Bolsista CAPES/BRASIL (FAPERGS N° 88887.195036/2018-00) (Agência Federal de Apoio e Avaliação da Educação de Pós-Graduação).

REFERÊNCIAS

- ALBADARIN, A. B. et al. Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stones; a low cost by-product from semi-arid regions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 478–483, 1 set. 2017.
- BHUGUL, V. T.; CHOUDHARI, G. N. Synthesis and Studies on Nanocomposites of polypyrrole- Al- doped zinc oxide Nanoparticles. **International Journal of Scientific and Research Publications**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1–5, 2015.
- CHEKIR, N. et al. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **Hydrogen Fuel Cell & Renewable Energy Techniques: The 8th International Conference on Renewable Energy (CIER-2015), 21-23 December 2015, Sousse, Tunisia**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 30 mar. 2017.
- CHOUGULE, M. A. et al. Novel method for fabrication of room temperature polypyrrole-ZnO nanocomposite NO₂ sensor. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, [s. l.], v. 45, n. 8, p. 1989–1996, 2012.
- DENG, F. et al. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 183–189, 5 fev. 2012.
- FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. & DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n° 3, p. 130-137, 2000.
- GAO, B. et al. Polypyrrole/ZnIn₂S₄ composite photocatalyst for enhanced mineralization of chloramphenicol under visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 349, p. 115–123, 1 dez. 2017.
- GAO, F. et al. Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Particuology**, [s. l.], v. 26, p. 73–78, 2016.
- GUO, C.; ZHOU, L.; LV, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. **Polymers and Polymer Composites**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 449–456, 2013.
- HEIBATI, B. et al. Removal of noxious dye—Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 124–131, 25 nov. 2015.
- KHELIFI, S.; AYARI, F. Modified bentonite for anionic dye removal from aqueous solutions. Adsorbent regeneration by the photo-Fenton process. **Comptes Rendus Chimie**, 17 jan. 2019.
- KUMAR, M. S. et al. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 250–256, 1 jun. 2018.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 39–46, 1 jan. 2016.
- LI, X. et al. Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe⁰ for wastewater treatment. **Separation and Purification**

Technology, v. 178, p. 49–55, 7 maio 2017.

LI, X. et al. Preparation of porous PPyTiO₂ composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 480–489, 15 jan. 2014.

RECK, I. M. et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 10 jan. 2018.

SANGARESWARE, M.; MEENAKSHI SUNDARAM, M. Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1781–1790, 2015.

SILVESTRI, S. et al. Photocatalytic efficiency of TiO₂ biotemplates form in the decoloration of organic dye and inhibition of E.Coli growth. **Journal of Advances in Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 4247–4255, 2016.

SILVESTRI, S. et al. TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, p. 102879, 2019.

TOBALDI, D. M. et al. Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. **Ceramics International**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 2619–2629, 2013.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 1 jan. 2012.