



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Fraga, L. E.; Zanoni, M. V. B.

Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO₂

Eclética Química, vol. 34, núm. 4, diciembre, 2009, pp. 27-36

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42913588003>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO₂

L. E. Fraga^a, M. V. B. Zanoni^{a*}

^aDepartamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Av. Prof. Francisco Degni, s/n, C.P. 355, 14801-970 Araraquara, SP, Brasil

*Autor correspondente: Tel. +55-1633016600-6619

*E-mail: Boldrini@iq.unesp.br

Resumo: O presente trabalho investiga a degradação fotoeletrocatalítica do corante Azul Básico 41 (AB 41) amplamente utilizado na tintura de fibras sintéticas, utilizando um semiconductor Ti/TiO₂ como fotoanodo. 100% de degradação foi obtida após 60 min de tratamento de $8,33 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do corante em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 2 sob densidade de corrente de 0,40 mA cm⁻² e irradiação UV. Ainda foi obtido 80% de remoção de carbono orgânico total, cuja oxidação segue uma reação de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade inicial de -0,040 min⁻¹ e uma eficiência de corrente de 51%. Os resultados são superiores à fotocatalise convencional nas mesmas condições sem a polarização do fotoanodo que leva a 65% de mineralização sob constante de velocidade de -0,024 min⁻¹.

Palavras-chaves: corante azul básico 41, fotoeletrocatalise, fotocatalise, Ti/TiO₂, tratamento de corantes.

Introdução

As indústrias têxteis lançam para os efluentes cerca de 10-15% de corantes que não são fixados nos substratos durante o processo de tingimento, podendo ser nocivo ao meio ao qual é aportado, uma vez que, alguns corantes utilizados nas indústrias têxteis, e seus subprodutos de biodegradação, podem apresentar alto grau de toxicidade, como mutagenicidade e carcinogenicidade ao ser humano[1-4].

O corante Azul Básico 41 (AB 41), Figura 1, ostenta um grupo cromóforo azo e, é utilizado na tintura de fibras sintéticas, tais como poliamida, poliéster e viscose[5,6]. Corantes básicos (catiônicos) que, em sua maioria, apresentam estabilidade à hidrólise, são sensíveis ao pH e solúveis em meio aquoso[7]. Portanto requerem métodos

de tratamento mais eficientes para sua completa remoção em águas superficiais e efluentes.

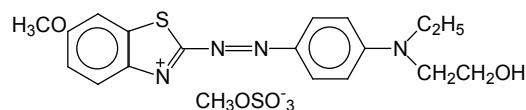
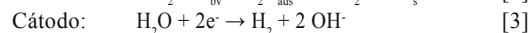
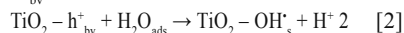
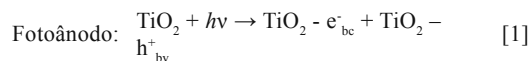


Figura 1: Estrutura do corante azul básico 41.

A técnica de fotoeletrocatalise utilizando semicondutores como TiO₂, WO₃, ZnO, SnO₂, entre outros, são reportados na literatura como uma alternativa promissora no tratamento de corantes, promovendo simultaneamente a descoloração e mineralização do poluente orgânico[3,8-10]. As reações fotocatalíticas sobre superfícies semicondutoras se processam segundo as etapas básicas de: excitação com luz de energia maior que a banda de energia proibida, “band gap” (E_g), do

semicondutor, geração de pares de elétron/lacuna (e^-/h^+); aprisionando elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas. O mecanismo de processos redox mediado por semicondutores do tipo n como TiO_2 e WO_3 em meio aquoso promove a formação do radical hidroxila (OH^\bullet), poderoso agente oxidante (+2,72 V vs. ENH), gerado pela promoção da oxidação da água/hidroxilas adsorvidas pela lacuna, tornando o processo fotocatalítico altamente eficiente para oxidar a maioria dos compostos orgânicos[11-13]. Considerando que a eficiência desse processo esta relacionada ao tempo de vida das lacunas (h_{bv}^+) e retardamento da velocidade de recombinação das cargas geradas (e^-/h^+) no semicondutor, a fotoeletrocatalise tem sido uma metodologia difundida para a ampliação na eficiência, com a aplicação de um potencial ou densidade de corrente externo. Quando a densidade de corrente é aplicada ao semicondutor, há a formação de um gradiente de densidade de corrente que impulsiona o elétron para o contra eletrodo e a lacuna para a superfície do eletrodo, diminuindo a velocidade de recombinação, promovendo um consequente aumento da eficiência fotoeletrocatalítica com a geração de radicais hidroxilas, conforme as equações abaixo[14]:



No entanto a maioria dos trabalhos para tratamento fotoeletrocatalítico de corantes descritos na literatura [15-17], são baseados para corantes do tipo disperso, reativo e ácidos, e os trabalhos relacionados com corantes básicos são raros. Deste modo, considerando que cada grupo de corantes pertence a classes distintas com estruturas e propriedades físico-químicas diferentes, é objetivo do presente trabalho investigar a degradação fotoeletrocatalítica do corante azul básico 41 utilizando semicondutor nanoporoso de Ti/TiO_2 em um reator fotoeletroquímico usando irradiação UV, visando desenvolver um método alternativo para remoção de corantes do tipo básico.

Parte Experimental

a) Preparação do semicondutor nanoporoso de Ti/TiO_2

O semicondutor foi preparado segundo procedimento previamente descrito na literatura[3,18]. uma placa de titânio (área de 25 cm²) foi lavada, imersa em acetona e submetida à ultrasson durante cinco horas. Em seguida foi calcinada por três horas sob temperatura de 350 °C. A placa foi recoberta com dióxido de titânio em suspensão através da técnica de Dip-coating, seca em estufa por uma hora a 100 °C e, em seguida calcinada a 350 °C por três horas. Este procedimento foi repetido por mais quatro vezes. As suspensões de TiO_2 foram preparadas pelo processo sol-gel, utilizando tetraisopropóxido de titânio e ácido nítrico nas razões $Ti/H^+/H_2O$ de 1/0,5/200 mL, submetido à processo de diálise até pH em 3,5.[11,19].

b) Instrumental

As medidas de pH foram realizadas em pHmetro Corning modelo 455. Nas medidas de densidade de corrente constante, utilizou-se um galvanostato PAR 283. As medidas espectrofotométricas na região do UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453 interfaciado por um programa UV- visible Chemstation Software Hp-854X, com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas com um analisador de carbono TOC-Vcpn com injetor automático ASI-V - Shimadzu.

c) Oxidação Fotoeletrocatalítica

Os experimentos de fotoeletrocatalise e fotocatalise do corante azul básico 41 foram realizados em um reator desenvolvido no laboratório de Eletroanalítica no Instituto de Química da UNESP-Araraquara. Este reator é composto de uma célula de quartzo com capacidade de 250 mL, com dois eletrodos (trabalho: eletrodo nanoporoso de Ti/TiO_2 e contra-eletrodo: rede de platina),

um tubo de quartzo para a imersão da lâmpada de vapor de mercúrio 125 W e um borbulhador de ar. As medidas foram realizadas em sulfato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante azul básico 41. Aliquotas de 2,0 mL foram removidas sob tempo controlado e submetidas à análise de UV-Vis e análise de carbono orgânico total.

Voltamogramas lineares de fotocorrente vs potencial foram obtidos no intervalo de -550 a 1500 mV, a 10 mV s^{-1} para o eletrodo de Ti/TiO_2 em presença de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como mostra a Figura 2.

Resultados e Discussão

a) Fotoatividade do semiconductor nanoporoso de Ti/TiO_2

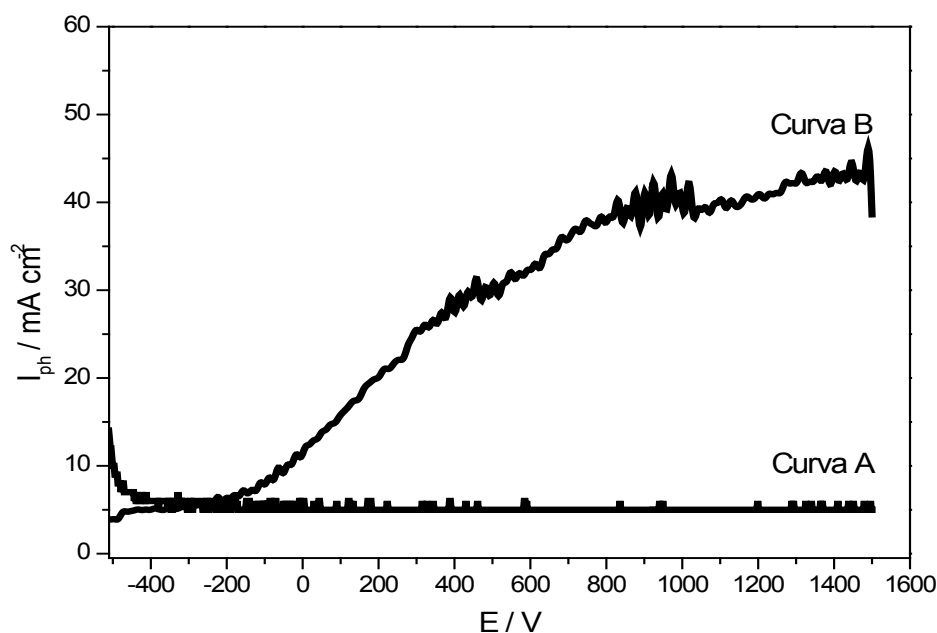


Figura 2 - Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para o semiconductor nanoporoso de Ti/TiO_2 sem irradiação (Curva a), sob irradiação UV em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Curva b), $\text{pH} = 2,0$ e $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$.

A fotocorrente é negligenciável sob condições sem irradiação UV (curva A). Entretanto, sob irradiação (curva B), há um aumento da fotocorrente em potenciais acima de -200 mV, indicando que o par e^-/h^+ é gerado quando o semiconductor é irradiado por luz UV ($h\nu$) com energia maior que a energia da banda proibida deste

semicondutor, e há uma favorável separação das cargas fotogeradas, sob polarização do eletrodo num potencial mais positivo que o potencial de banda plana (flat band), simultaneamente a irradiação UV, assim observando um gradiente de densidade de corrente impulsionado as lacunas para a superfície do semicondutor e os elétrons para o interior, que são levados ao contra-eletrodo não fotoativo[20]. Este processo diminui a recombinação e^-/h^+ aumentando o tempo de vida dos radicais OH^\bullet gerados na superfície do eletrodo de trabalho e como consequência na melhor eficiência do processo.

b) Oxidação fotoeletrocatalítica corante do azul básico 41

b.1) Efeito da variação do pH

A oxidação fotoeletrocatalítica de $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante azul básico 41 em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi investigada em pH inicial de 2, 4, 6 e 8. Os respectivos valores obtidos para a descoloração do corante ($\lambda = 590 \text{ nm}$) são mostrados na Figura 3.

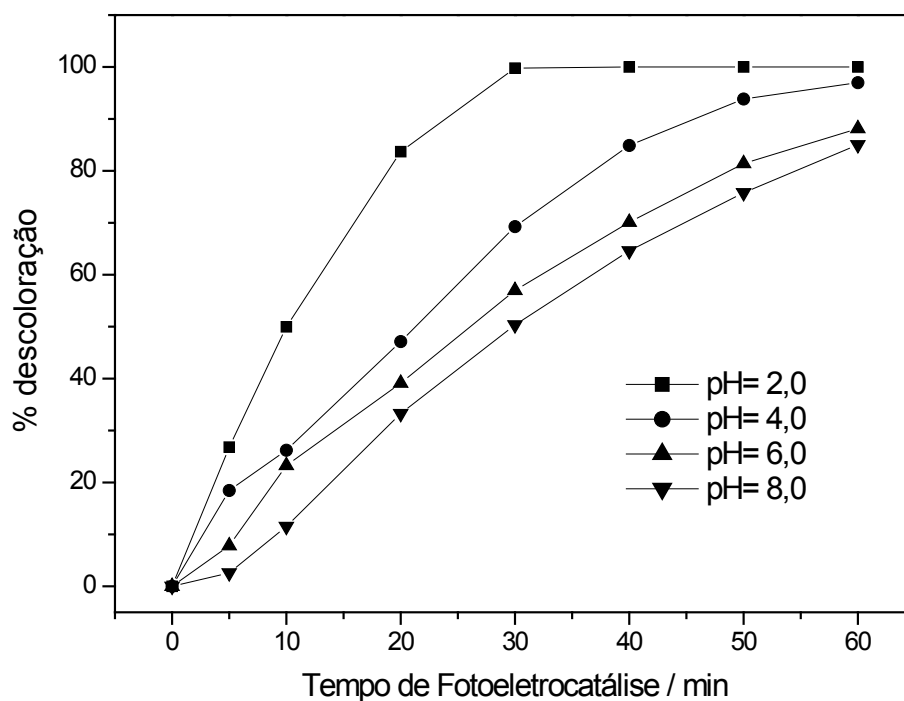


Figura 3 - Porcentagem de descoloração ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$) do [azul 41] = $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo nanoporoso de Ti/TiO_2 , sob irradiação UV.

Observa-se que o tratamento fotoeletroquímico promove valores entre 85% a 100% de descoloração nos valores de pH estudados. No entanto o processo é mais eficiente em pH 2, quando atinge 100% de descoloração após 30 minutos de oxidação.

De acordo com a literatura, sabendo-se que o estudo do potencial de carga zero[21] do semicondutor de Ti/TiO₂, é ao redor de pH 5, nesta região, a superfície do semicondutor encontra-se carregado positivamente, e a solução do corante está carregada negativamente, uma vez que possui $pK_a \leq 1,2$; facilitando a adsorção do corante na superfície do semicondutor, aumentando consequentemente a eficiência do processo.

b.2) Efeito da densidade de corrente

No intuito de melhorar a eficiência da degradação fotoeletrocatalítica, com semicondutor nanoporoso de Ti/TiO₂, do corante azul básico 41, estudamos o efeito da densidade de corrente na eficiência do processo. As densidades de correntes aplicadas foram 0,20; 0,40; 0,60 e 0,80 mA cm⁻². Para isto, utilizou-se 8,33x10⁻⁵ mol L⁻¹ do corante em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹, pH= 2,0 e irradiação UV para valores de corrente entre 10, 20, 30 e 40 mA.

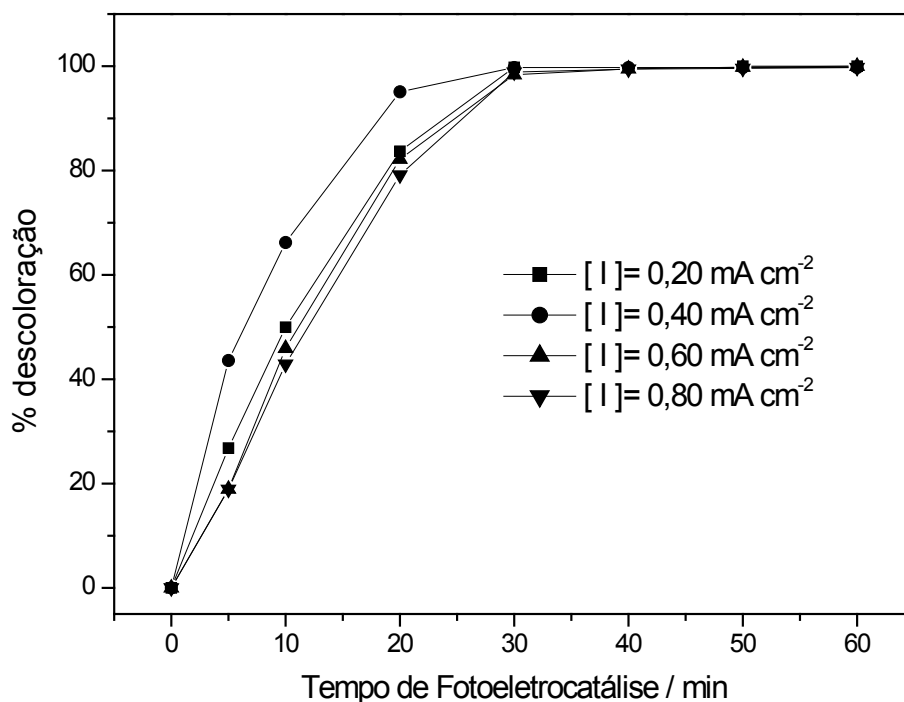


Figura 4 - Porcentagem de descoloração ($\lambda_{\max} = 590$ nm) do [azul 41] = 8,33x10⁻⁵ mol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹, pH= 2,0 e sob irradiação UV.

A figura 4 mostra o efeito da densidade de corrente na descoloração do corante. Para todos os valores de densidade de corrente aplicados, há 100% de descoloração da solução. Entretanto sob densidade de corrente de 0,40 mA cm⁻², observa-se maior eficiência do processo, alcançando 100% de remoção da cor em apenas 20 minutos de tratamento.

A eficiência de corrente foi calculada usando a seguinte relação, de acordo com a literatura[22,23].

$$EC(\%) = \frac{[(COT)_0 - (COT)_t]}{8 I \Delta t} FV100$$

Onde $(COT)_0$ e $(COT)_t$ são o carbono orgânico to-

tal ($g L^{-1}$) nos tempos 0 e t, respectivamente, I a corrente (A), F a constante faradaica (26,8 Ah), V o volume da solução (L) e Δt o tempo de tratamento (h). Obteve-se 51% de eficiência de corrente nas condições fotoeletrocatalíticas otimizadas em 40 minutos de tratamento, Figura 5.

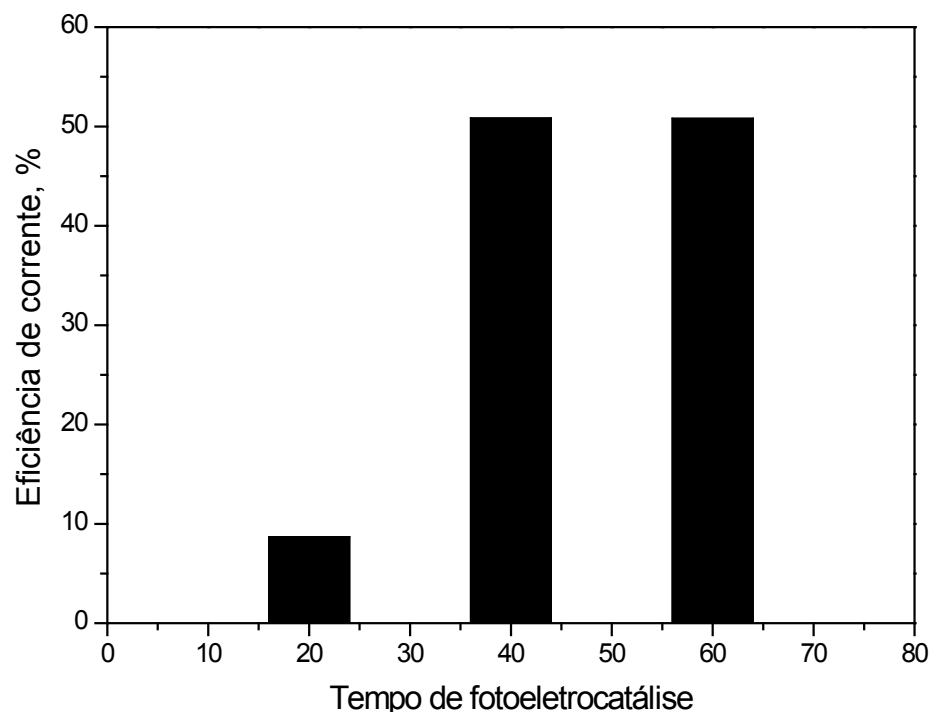


Figura 5 - Eficiência de corrente em função do tempo de fotoeletrocatalise (20, 40 e 60 minutos) sob aplicação de densidade de corrente de $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$.

a) Avaliação da mineralização do corante azul básico 41

A mineralização do composto foi monitorada por medidas de carbono orgânico total (COT), seguindo análises de alíquotas removidas durante 60 minutos de tratamento.

A porcentagem de degradação do corante azul básico 41 foi obtida pela equação: % de degradação de COT = $[(COT)_{\text{inicial}} - (COT)_{\text{final}}] / (COT)_{\text{inicial}} \times 100$, nas condições otimizadas de fotoeletrocatalise: pH = 2,0; densidade de corrente $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$, Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, sob irradiação UV e $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante. O resultados são apresentados na Figura 6.

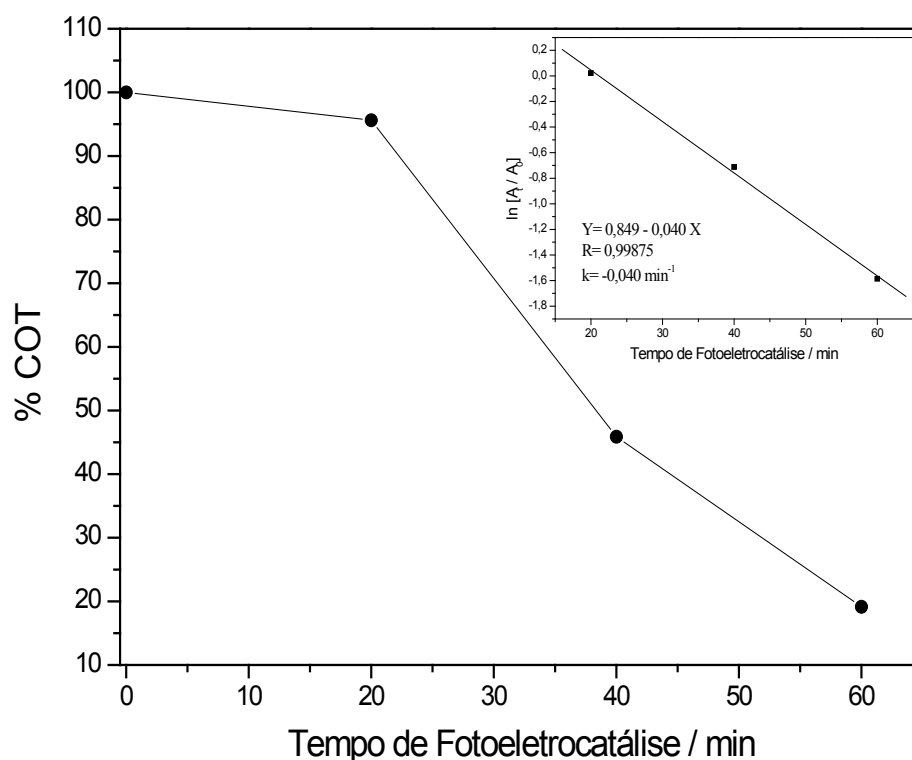


Figura 6 - Porcentagem de degradação do COT do azul 41 para as condições de fotoeletrocatalise otimizadas: pH= 2,0; $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$, Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} , [azul 41]= $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e sob irradiação UV.

Degradação de 80% do corante é obtida após 60 minutos de fotoeletrocatalise. A cinética de degradação do corante azul 41 foi investigada usando a relação $\ln [A]_t/[A]_0$ vs tempo de fotoeletrocatalise, sendo $[A]_t$ e $[A]_0$ a concentração da matéria orgânica remanescente no tempo t e no tempo zero, usando medidas de COT, e observou um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem, cujo valor da constante de velocidade (k) de degradação fotoeletrocatalítica do COT é de $-0,040 \text{ min}^{-1}$.

b) Comparação entre oxidação fotoeletrocatalítica e fotocatalítica

Os processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico foram comparados usando as condições

otimizadas de pH= 2,0; Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} , concentração do corante $8,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$ (fotoeletrocatalise), sob irradiação UV. A partir dos valores de absorbância fixos em $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$, observou-se a descoloração do corante AB 41, em ambos os processos, como mostra a Figura 7. Remoção de 100% da cor é obtida após 60 minutos de tratamento, para ambos os processos. Os valores da constante de velocidade (k) da descoloração fotoeletrocatalítica e fotocatalítica são $k = -0,11566 \text{ min}^{-1}$ e $k = -0,05253 \text{ min}^{-1}$, segundo a cinética de pseudo-primeira ordem, Figura 8.

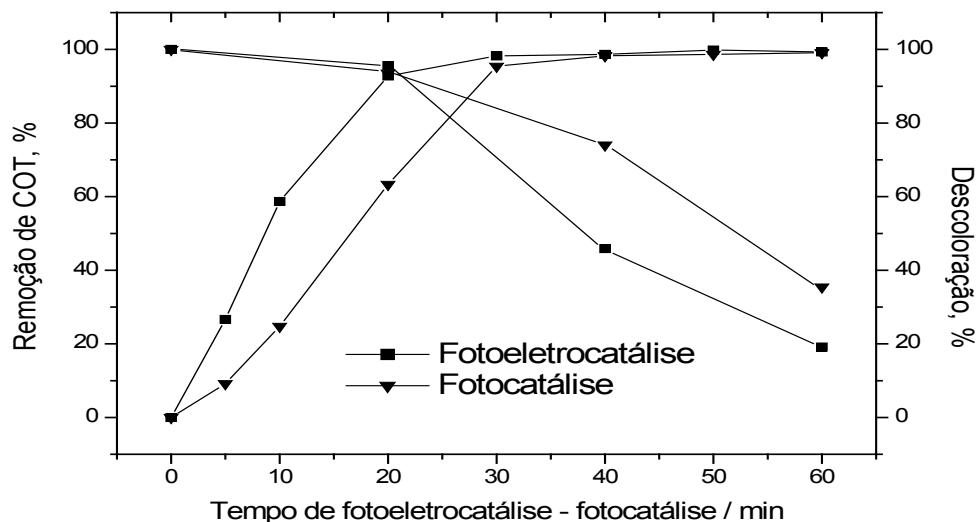


Figura 7 - Porcentagem de descoloração, em $\lambda_{\max} = 590$ nm, e remoção de COT do corante azul básico 41, através da fotoeletrocatalise ($[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$) e fotocatalise, em $\text{pH} = 2,0$; Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e sob irradiação UV.

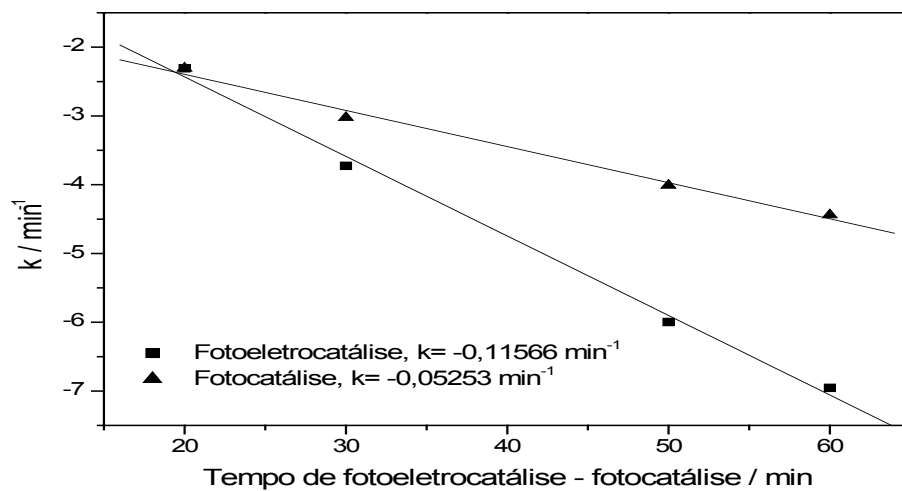


Figura 8 - Gráfico de $\ln [A_t/A_0]$ vs tempo de fotoeletrocatalise ($0,40 \text{ mA cm}^{-2}$) e fotocatalise na descoloração do corante azul básico 41, em $\text{pH} = 2,0$; $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$, Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e sob irradiação UV.

No entanto, o estudo de degradação na remoção do COT nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico do azul básico 41 são diferentes como apresentado também na Figura 7. Observa-se a degradação de 81% de COT no processo fotoeletrocatalítico e apenas 65% de COT na fotocatalise.

A cinética de degradação do azul básico 41 foi determinada através da relação $\ln [A]/[A]_0$ vs tempo de fotoeletrocatalise, tomando-se para tal a

degradação do carbono orgânico total do corante azul básico 41. A partir da Figura 9, determinou-se o valor da constante de velocidade (k) da degradação fotocatalítica do corante azul básico 41, que é $k = -0,024 \text{ min}^{-1}$, confirmando assim a maior eficiência do processo fotoeletrocatalítico em relação ao fotocatalítico, que apresenta valores de $0,040 \text{ min}^{-1}$.

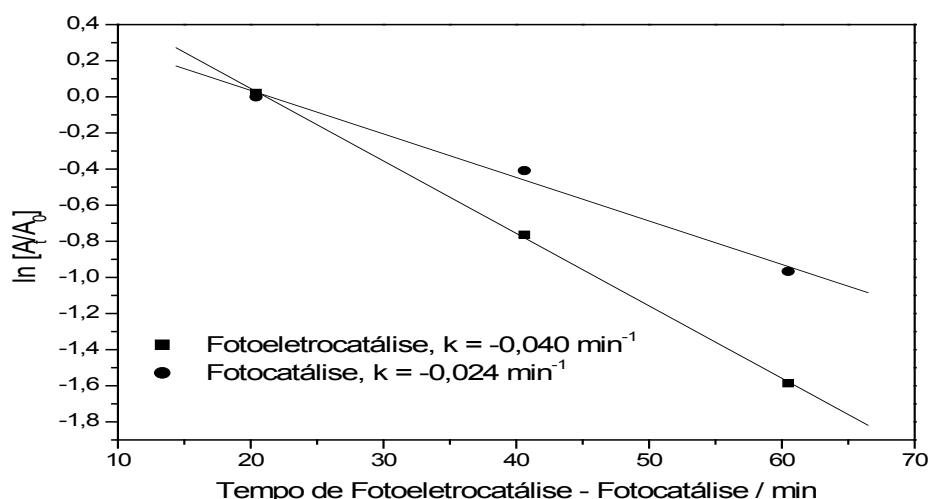


Figura 9 - Gráfico de $\ln [A]/[A]_0$ vs tempo de fotoeletrocatalise e fotocatalise na degradação de COT do corante azul básico 41, em $\text{pH} = 2,0$; $[I] = 0,40 \text{ mA cm}^{-2}$, Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e sob irradiação UV.

Portanto, o processo fotoeletrocatalítico apresentou uma maior performance em relação à fotocatalise, tanto na descoloração do azul 41 como na mineralização do composto, evidenciando a eficiência da densidade de corrente sobre o processo fotocatalítico.

Conclusão

O semicondutor nanoporoso de Ti/TiO_2 apresenta uma boa fotoatividade, com valores de fotocorrente ao redor de 40 mA cm^{-2} em potencial de 1000 mV e pode ser usado como fotoanodo nas

medidas de oxidação fotoeletrocatalítica. A melhores condições experimentais para a degradação do corante azul básico 41 é em meio ácido ($\text{pH} = 2,0$), densidade de corrente igual a $0,40 \text{ mA cm}^{-2}$. Usando as melhores condições experimentais, o processo fotoeletrocatalítico sob irradiação UV, promoveu a descoloração de 100% da solução e remoção de 81% de COT após 60 minutos sob constante de velocidade de degradação inicial de $-0,040 \text{ min}^{-1}$ e uma eficiência de corrente de 51% em 40 minutos de tratamento. O processo mostrou-se mais eficiente quando comparado à fotocatalise, que nas mesmas condições experimentais apresenta constante de degradação na ordem de

0,024 min⁻². Deste modo, os resultados ilustram que o processo fotoeletrocatalítico, utilizando semicondutor nanoporoso de Ti/TiO₂ como fotoanodo, pode ser aplicado como uma técnica alternativa na remoção de corantes básicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP e a CAPES pelos financiamentos.

ABSTRACT: The present work investigates the photoelectrocatalytical degradation Basic Blue 41 (BB 41) largely applied to dye synthetic fibers, using a semiconductor Ti/TiO₂ as photoanode. 100% of degradation of 8.33 10⁻⁵ mol L⁻¹ dye in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH 2 was obtained under current density of 0.40 mA cm⁻² and irradiation UV after 60 min of treatment and 80% of total organic carbon removal. The oxidation follows pseudo-first order reaction with initial rate constant of -0,040 min⁻¹ and a current efficiency of 51%. The results are superior the conventional photocatalysis in the same conditions without the polarization of the photoanode that takes to 65% of mineralization under initial rate constant -0,024 min⁻¹.

Keywords: basic blue 41, photoelectricatalysis, photocatalysis, Ti/TiO₂, dye treatment.

Referências

- [1] - C. Fernández, M. L. Larrechi, M. P. Callao, *Talanta*, 79 (2009) 1292–1297.
- [2] - R. M. Liversidge, G. J. Lloyd, D. A. J. Wase, C. F. Forster, *Process Biochemistry*, 32 (1997) 473–477.
- [3] - P. A. Carneiro, M. E. Osugi, J. J. Sene, M. A. Anderson, M. V. B. Zanoni, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3807–3820.
- [4] - Y. Jiang, Y. Sun, H. Liu, F. Zhu, H. Yin, *Dyes and Pigments*, 78 (2008) 77–83.
- [5] - M. Roulia, A. A. Vassiliadis, *J. Colloid Interface Sci.*, 291 (2005) 37–44.
- [6] - M. Abbasi, N. R. Asl, *Journal of Hazardous Materials*, 153(2008) 942–947.
- [7] - Barcellos, I. O. *Química Têxtil II*. Blumenau, 2004, 183p.
- [8] - C. A. M. Huitle, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87 (2009) 105–145.
- [9] - Y. Xu, et al., *Chem. Eng. J.* (2009), doi:10.1016/j.cej.2009.01.002.
- [10] - L. C. Macedo, D. A. M. Zaia, G. J. Moore; H. Santana, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185 (2007) 86–93.
- [11] - M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, M. A. Anderson, *Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 55–63.
- [12] - M. E. Osugi, G. A. Umbuzeiro, M. A. Anderson, M. V. B. Zanoni, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5261–5269.
- [13] - M. E. Osugi, G. A. Umbuzeiro, F. J. V. Castro, M. V. B. Zanoni, *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 871–877.
- [14] - S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *Part 1., Trans. Faraday Soc.*, 91 (1994) 3315.
- [15] - A. C. Patricia *et al.* *Chemosphere*, 59 (2005) 431–439.
- [16] - F. H. Oliveira, M. E. Osugi, F. M. M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M. V. B. Zanoni, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 583–592.
- [17] - M. E. Osugi, C. C. I. Guaratini, N. R. Stradiotto, M. V. B. Zanoni, *Química Nova*, 27(3) (2004) 417–420.
- [18] - G. Patermarakis, E. Fountoukidis, *Water Res.* 24 (1990) 1491–1496.
- [19] - L. E. Fraga, M. A. Anderson, M. L. P. M. A. Beatriz, F. M. M. Paschoal, Romão, L. P. Romão, M. V. B. Zanoni, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 2069–2076.
- [20] - Blesa, M. A.. (Ed.). *La Plata: Digital Grafic*, 2001. 316 p.
- [21] - Paschoal, Fabiana Maria Monteiro. *Aplicações da técnica fotoeletrocatalítico na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO₂*. Araraquara, 2008. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNESP.
- [22] - C. R. Costa, C. M. R. Botta, E. L. G. Espindola, P. Olivi, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 616.
- [23] - M.A. Butler, *Journal Appl. Phys.*, 48 (1977) 1914.