



I-167 - DEGRADAÇÃO DOS CORANTES AZUL DE METILENO E AZUL HFRL POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO USANDO OXIDO DE FERRO RECOBERTO POR DIÓXIDO DE TITÂNIO

Carlúcio Antônio Mendes Lacerda

Mestrando em Engenharia Ambiental

Débora Reis Ribeiro

Graduanda em Engenharia Ambiental

Sérgio Francisco de Aquino⁽¹⁾

Professor Adjunto do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

Cauê Ribeiro de Oliveira

Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Dois, 64 apto 301, Bairro Lagoa, Ouro Preto - MG – CEP:35.400-000 – Brasil - Tel: +55 (31) 3559-1837 - Fax +55 (31) 3559-1636 - e-mail: sergio@iceb.ufop.br

RESUMO

A cor é um dos principais problemas associados aos efluentes de indústria têxteis, uma vez que os corantes têxteis não são prontamente degradados em sistemas biológicos aeróbios e anaeróbios. A remoção de cor e DQO de efluentes têxteis pode ser feita com o uso de processos oxidativos avançados (POAs), dentre os quais se destaca o uso de fotocatalise heterogênea para a geração de radicais hidroxila altamente oxidantes no meio. Dessa forma, este artigo avalia a degradação de corantes modelo pela ação fotocatalítica de nanopartículas magnéticas encapsuladas com dióxido de titânio (TiO_2), associando a atividade semicondutora do TiO_2 com a atividade magnética das ferritas, permitindo assim a fácil recuperação do catalisador do efluente tratado. Foram realizados testes com o corante modelo azul de metileno e com o azo corante azul HFRL utilizando diferentes tipos de radiação (luz negra, luz fluorescente e luz UV), três valores de pH e diferentes configurações de reator (vertical e horizontal). Os resultados mostram que a degradação dos corantes –modelo aumentou consideravelmente na presença das ferritas encapsuladas quando se comparada à sua degradação na ausência de catalisadores. Para o azul de metileno, a adição da ferrita encapsulada aumentou a remoção de cor de 23 para 99% com a lâmpada fluorescente, e de 7 para 77% com a lâmpada de luz negra. Para a lâmpada UV o ganho de eficiência foi menor devido à elevada degradação do azul de metileno na ausência de catalisador. Em relação ao corante azo azul HFRL observou-se resultados semelhantes, muito embora com eficiências menores devido à maior resistência deste corante à fotodegradação.

PALAVRAS-CHAVE: Processos oxidativos avançados, efluente têxtil, azul de metileno, azul HFRL, ferritas encapsuladas, dióxido de titânio.

INTRODUÇÃO

Os corantes usados na indústria têxtil formam um largo grupo de compostos orgânicos que representam um grande risco ambiental. Estima-se que de 1 a 20% do total de corantes usado na indústria são perdidos no processo de fixação ao tecido, sendo consequentemente descartados no efluente. A contaminação de águas naturais com corantes têxteis leva ao consumo do oxigênio dissolvido e reduz a atividade fotossintética do meio, afetando diretamente a vida aquática (Sharkawy et al, 2007). Desta forma, o lançamento de águas residuárias de indústrias têxteis causa considerável impacto ambiental, seja pela alteração estética ou pelo fato de que alguns corantes ou seus metabólitos serem tóxicos aos organismos aquáticos (Prieto et al, 2005).

Vários processos físico-químicos, biológicos ou combinados, podem ser utilizados para o tratamento de efluentes têxteis. Dos processos físico-químicos os métodos de coagulação, eletro-coagulação e adsorção com carvão ativado são muito citados na literatura, muito embora não resultem em degradação dos corantes, apenas na sua transferência da fase líquida para uma fase sólida que geralmente é encaminhada para aterros industriais (Neelavannan et al, 2007). Os processos biológicos ou oxidativos, por outro lado, são boas alternativas de tratamento tendo em vista que levam à degradação dos compostos causadores de cor. Dentre os sistemas biológicos de tratamento, o processo de lodos ativados é muito usado nas indústrias têxteis e, muito embora tal processo apresente boa eficiência na redução da DQO, tem como inconveniente a baixa eficiência



de remoção de cor, sendo que a remoção de cor ocorre geralmente pela adsorção do corante ao lodo ativado descartado periodicamente do sistema. Além disso, cerca de 70% de todos os corantes reativos usados na indústria têxtil são do tipo azo, que são mais resistentes à degradação biológica e cujos metabólitos são considerados tóxicos (Dos Santos, 2005).

Dos processos químicos de remoção, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA's), que são baseados na geração de algumas espécies reativas, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), para a oxidação indiscriminada de compostos orgânicos. Os POA's são considerados uma alternativa tecnológica aos processos físico-químico convencionais devido ao alto potencial de oxidação dos radicais hidroxila, que geralmente resulta em elevadas eficiências de remoção de DQO e cor de efluentes têxteis (Arslan et al, 2000) e na degradação de compostos tóxicos ou recalcitrantes (Neelavannan et al, 2007).

Uma maneira de se gerar o radical hidroxila é por meios fotoquímicos com radiação ultravioleta (UV) em combinação com O_3 , H_2O_2 , ou através de processos fotocatalíticos na faixa de luz visível (p. ex. solar) sobre a superfície de semicondutores. A reação fotocatalítica ocorre quando uma radiação de alta energia ($\lambda < 300$ nm) incide sobre a superfície do semicondutor, o que causa a excitação de elétrons da banda de valência do semicondutor para a banda de condução, gerando assim uma lacuna positiva (h^+) na superfície do semicondutor. Essa lacuna pode ser repostada com elétrons da molécula de água gerando dessa forma o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) em solução. Outra forma de degradação do corante é pela sua adsorção à superfície do catalisador com conseqüente degeneração. O corante adsorvido absorve radiação na faixa do visível, sendo degenerado pela transferência direta do seu elétron para a banda de condução do catalisador.

Vários semicondutores apresentam atividade fotocatalítica na degradação de corantes, porém é consenso que o dióxido de titânio (TiO_2), especialmente na forma anatase, mostra-se superior aos demais estudados, o que o torna particularmente interessante para estes propósitos (Hagfeldt et al e Hofmann et al, 1995; Trentler et al, 1999; Gregg, 2005). Vários trabalhos já demonstram o uso de TiO_2 na degradação de corantes típicos da indústria têxtil em águas (Qu et al e Zhao et al, 1998), bem como na remoção da DBO e DQO de efluentes industriais (Rincon et al, 2005). Estudos experimentais e teóricos demonstram que a fase TiO_2 -anatase, de maior atividade catalítica, somente é preferencial à fase TiO_2 -rutilo em escala nanométrica, ou seja, para tamanhos de partículas inferiores a 12-13 nm. A adsorção de moléculas do corante à superfície das nanopartículas pode resultar na estabilização das partículas em suspensão, dificultando assim sua separação do efluente tratado para reutilização. Uma forma de evitar tal inconveniente é associar as nanopartículas de interesse (TiO_2 -anatase) a uma fase com atividade magnética (Ex. magnetita), de forma a aumentar a densidade do material e possibilitar a remoção por sedimentação assistida ou não por campo magnético externo.

Desta forma, este trabalho avaliou o desempenho de ferritas paramagnéticas recobertas com dióxido de titânio ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$) irradiadas com diferentes tipos de lâmpada (negra, fluorescente e UV) na degradação dos corantes modelo azul de metileno e azul HFRL em ensaios de batelada feitos em duas configurações de reatores (horizontal e vertical) e em diferentes valores de pH.

MÉTODOS

Inicialmente foram sintetizadas ferritas magnéticas de CoFe_2O_4 através da mistura de soluções de FeCl_3 e CoCl_2 seguido de uma etapa de polimerização com etilenoglicol e posterior calcinação a 450°C , de acordo com o método dos precursores poliméricos para obtenção das ferritas em diferentes tamanhos na faixa de 10 a 100 nm. Paralelamente à síntese das ferritas foi feita uma resina de titânio através da mistura de soluções de ácido cítrico e isopropóxido de titânio seguido da adição de etilenoglicol. Os materiais assim obtidos foram separados magneticamente e encapsulados com precursores de TiO_2 e calcinados a 450°C , para posteriores etapas de cristalização da fase desejada na superfície (Ronconi et al, 2007). Depois de sintetizadas e caracterizadas, as ferritas encapsuladas com TiO_2 -anatase ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$) foram testadas em processos fotocatalíticos para degradação de corantes modelos e obtenção de parâmetros cinéticos da remoção de cor.

Os testes foram inicialmente realizados em reatores tubulares construídos em PVC contendo em seu interior, uma lâmpada cilíndrica UV ou fluorescente de 46 cm de comprimento e 2,4 cm de diâmetro, com potência nominal de 15 W. Estes testes foram feitos com o reator em duas configurações: i) na vertical com injeção de ar (3 mL/s) ; ii) na horizontal com recirculação do efluente (130 mL/min), como mostra a Figura 1. Os reatores tubulares apresentaram volume útil de 695 mL na posição horizontal e 600 mL na vertical devido ao



espaço ocupado pelas bolhas em ascensão. A potencial nominal dissipada foi estimada em $21,6 \text{ kW/m}^3$ para o reator na configuração horizontal e em $25,0 \text{ kW/m}^3$ para o reator na configuração vertical.

Em todos os ensaios feitos no reator tubular utilizou-se uma concentração de 140 mg/L de catalisador ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ou TiO_2), avaliando-se apenas a degradação do corante azul de metileno, que estava presente na concentração inicial de 10 mg/L e pH entre 5,5- 6,0. A Tabela 1 apresenta o planejamento experimental dos testes feitos nos reatores tubulares.



Figura 1: Reatores tubulares em posição vertical com injeção de ar e horizontal.

Tabela 1 - Ensaios de degradação do corante azul de metileno

Lâmpada	Configuração	Condição
Fluorescente ou UV	Horizontal ou Vertical com ar	sem catalisador
		com $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$
		com TiO_2

Os testes posteriores de fotodegradação em reatores de mistura completa foram realizados em um equipamento *jar-test*, como mostra a figura 2, utilizando lâmpadas compactas de radiação UV (27 W, com espectro de emissão máximo em 253,7 nm), fluorescente (26 W, com espectro de emissão máximo na faixa de 430 a 500 nm) e negra (28 W, com espectro de emissão máximo em 380 nm). Como o volume útil das cubas do *jar-test* foi de 1800 mL, a potencial nominal dissipada foi estimada em $14,4 \text{ kW/m}^3$ para a lâmpada fluorescente, 15 kW/m^3 para a lâmpada UV e em $15,6 \text{ kW/m}^3$ para a lâmpada de luz negra.

Nestes ensaios foi testada a degradação do corante modelo azul de metileno, na concentração de 10 mg/L ; bem como do corante azo azul HFRL na concentração de 50 mg/L , tendo sido utilizado apenas ferritas encapsuladas como catalisador, na concentração de 140 mg/L . Durante o tratamento em batelada, o *jar-test* esteve em operação com rotação de 250 rpm que correspondeu a um gradiente de velocidade igual a 400 s^{-1} . A variação do pH teve como objetivo estabelecer parâmetros de condições ótimas de degradação, e a Tabela 2 apresenta o planejamento experimental realizado.

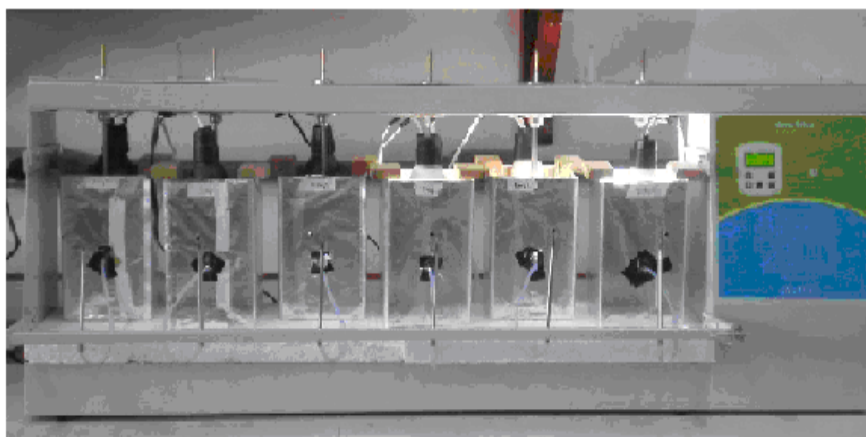


Figura 2: Foto do equipamento *jar-test* utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

Tabela 2 - Ensaios de degradabilidade realizados no equipamento *jar-test*

Corantes	pH	Lâmpada
Azul de metileno e Azul HFRL	2	UV
		Fluorescente
		Negra
	7	UV
		Fluorescente
		Negra
	12	UV
		Fluorescente
		Negra

Para ambos os ensaios (reatores tubulares e *jar-test*) foram coletados aproximadamente 7 mL das amostras, de 1 em 1 hora durante 5 horas, para avaliar a degradação dos corantes utilizados. Os resultados de remoção da cor foram obtidos em espectrofotômetro (HP 8453 UV-Visible System) no comprimento de onda máximo de cada corante que foi determinado em 665 nm para o azul de metileno e 611 nm para o azul HFRL.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com o corante azul de metileno, a partir dos experimentos planejados e descritos na Tabela 1, são apresentados na Figura 3. Na Figura 3A, na configuração vertical, em que se injetava ar para manter o catalisador suspenso, percebeu-se que a taxa de degradação foi praticamente igual na ausência e na presença dos catalisadores, quando irradiou-se o sistema com luz UV. Quando o sistema foi irradiado com luz fluorescente observou-se, conforme era esperado, que a eficiência de remoção de cor foi menor que aquela observada com a luz UV. Além disso, observou-se que a degradação foi maior na ausência do catalisador, sugerindo que na presença de ar a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pode ter ocorrido na fase líquida a partir de moléculas de oxigênio dissolvido, uma vez que os sólidos presentes parecem ter reduzido, por efeito de escudo ou blindagem, a formação de radicais.

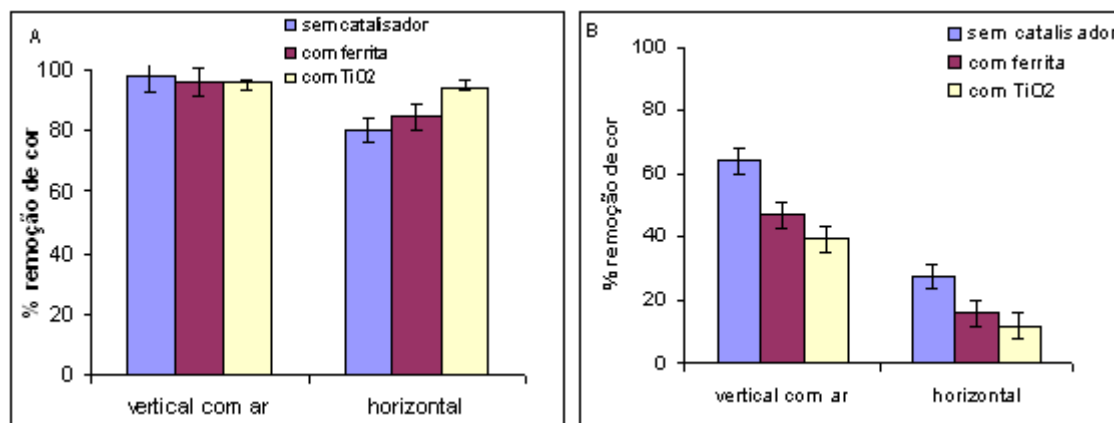


Figura 3: Degradação do corante azul de metileno em lâmpada UV (A) e lâmpada Fluorescente (B) na ausência e presença de 140 mg/L de catalisador (TiO₂ ou CoFe₂O₄@TiO₂).

Por outro lado, na configuração horizontal, percebe-se que o uso de catalisadores sob radiação UV aumentou a eficiência de remoção de cor, principalmente quando o TiO₂ foi utilizado. Na ausência de injeção de ar e sob radiação de luz branca (lâmpada fluorescente) percebe-se que as eficiências de descoloração foram muito baixas, representando a metade dos valores encontrados na presença de ar como agente de fluidização. Esses dados são interessantes e sugerem que na ausência de ar a remoção de cor se dá pelo mecanismo de degeneração da molécula do corante seguindo a perda do seu elétron excitado (pela radiação eletromagnética fornecida) para a camada de condução do semiconductor (ferrita encapsulada). Por outro lado, na presença de ar, a oxidação do corante pode ocorrer via radicais hidroxila (*OH) formados no seio da solução pela irradiação do oxigênio dissolvido com radiação UV. Dessa forma, o uso dos catalisador (ferritas encapsuladas) só se justificaria na ausência de aeração, e poderia ser feito com radiação de luz branca de maior comprimento de onda e menor energia. Uma hipótese para explicar a baixa eficiência de descoloração observada com os catalisadores no sistema horizontal com lâmpada fluorescente é a deposição de catalisador no fundo do reator devido a ausência de mistura completa. Tal fato teria sido minimizado ou mascarado com a lâmpada UV devido à elevada energia fornecida por este tipo de radiação, que resultou em elevada eficiência de descoloração (~80%) mesmo na ausência dos catalisadores.

O baixo grau de mistura obtido nos reatores tubulares levou à utilização do equipamento de *jar-test* para a realização dos ensaios seguintes, feitos com lâmpadas compactas de maior potência. Os resultados dos experimentos realizados no equipamento de *jar-test* são apresentados na Figura 4. A Figura 4A apresenta os resultados de degradação do azul metileno, que ocorreu efetivamente com a lâmpada UV em todos os valores de pH utilizados. Observa-se ainda que a eficiência de degradação do azul de metileno em pH = 12 foi bastante elevado com as lâmpadas negra e fluorescente, o que possibilitou a adoção desse valor de pH como condição ótima de degradação deste corante pelas ferritas encapsuladas. A vantagem da realização do tratamento em pH = 12 é o fato do efluente industrial já ser alcalino por natureza. Para o azul HFRL, Figura 4B, também observou-se elevada eficiência de remoção de cor com a lâmpada UV independente do pH usado, confirmando o que já era esperado. Porém, no pH = 2 ocorreu cerca de 20% de descoloração com as lâmpadas negra e fluorescente, o que levou adoção deste valor de pH para a repetição dos testes fotocatalíticos.

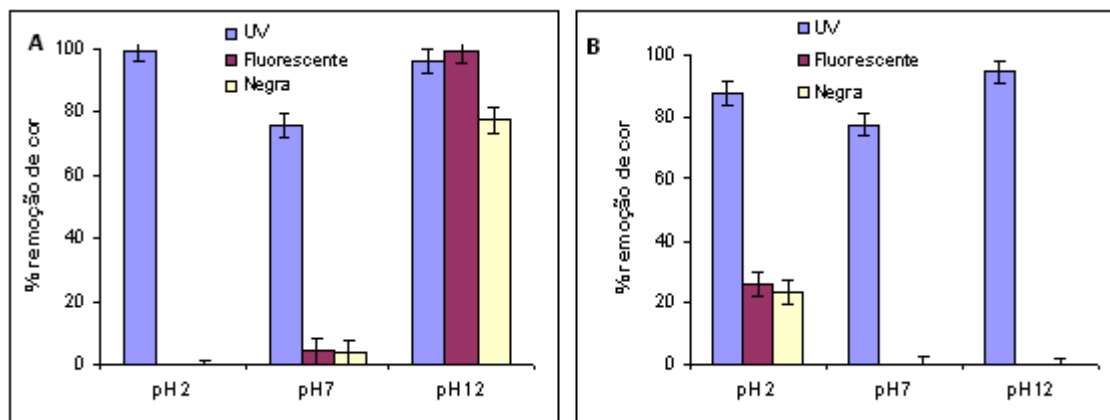


Figura 4: Degradação do corante azul de metileno (A) e corante azul HFRL (B) na presença de 140 mg/L de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Os resultados dos testes com os corantes azul de metileno (pH = 12) e azul HFRL (pH = 2) na presença e ausência de ferritas encapsuladas são apresentados na Figura 5. A Figura 5 mostra que a degradação de ambos os corantes aumentou na presença das ferritas encapsuladas, comprovando a atividade catalítica do TiO_2 que recobre as partículas paramagnéticas. O ganho de eficiência de degradação do azul de metileno resultante do uso do catalisador foi maior na presença de radiação de menor energia, ou seja, com as lâmpadas fluorescente e negra. Tais resultados confirmam que na presença de luz UV a eficiência de degradação de ambos os corantes já é elevada sem o catalisador, não justificando seu uso com tal radiação de alta energia. Além disso, os resultados apresentados na Figura 5 mostram que o corante azul HFRL foi mais resistente à fotodegradação do que o corante modelo azul de metileno; e que as lâmpadas fluorescente e negra tiveram desempenho bem parecido na degradação de ambos os corantes, na presença e ausência do catalisador.

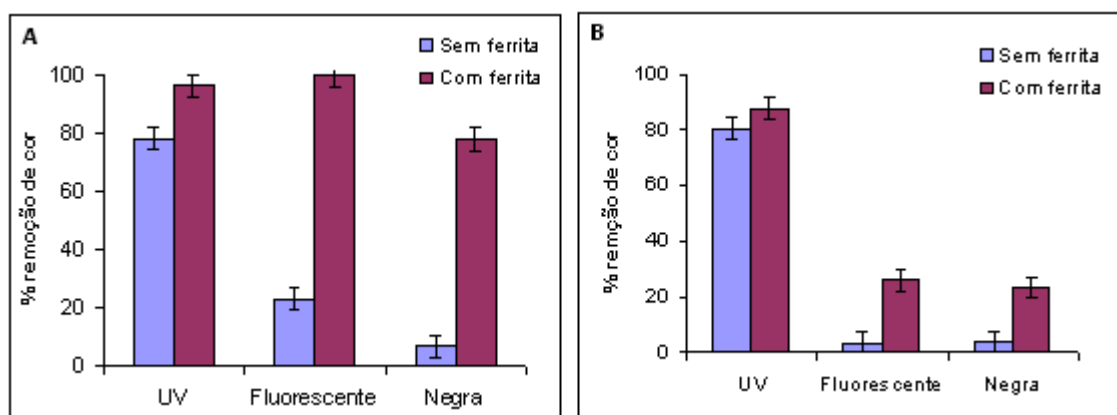


Figura 5: Porcentagem de remoção de cor do corante azul de metileno (A) e azul HFRL (B) sob diferentes tipos de radiação na ausência e presença de 140 mg/L de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no reator tubular horizontal, indicam que a cinética de degradação do azul de metileno na presença de ferritas encapsuladas com dióxido de titânio sob radiação UV, foi comparável àquela observada com apenas irradiação UV. Tais resultados podem ser devido à ausência de sua efetividade catalítica uma vez que ele não se encontrava completamente misturado dentro do reator. A cinética de degradação do corante modelo foi aumentada na presença de ar sendo que nessa configuração os catalisadores prejudicaram a remoção de cor, sugerindo que na presença de ar a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pode ter ocorrido na fase líquida a partir de moléculas de oxigênio dissolvido, uma vez que os sólidos presentes reduziam, por efeito de escudo ou blindagem, a formação de radicais.

Os experimentos realizados no equipamento *jar-test* permitiram a mistura completa do sólido catalisador na solução de corante, o que resultou em maior eficiência fotocatalítica. Os testes de influência do pH indicaram



que o pH = 12 foi mais efetivo para a degradação do azul de metileno, ao passo que para o corante azul HFRL, o pH = 2 resultou em maior eficiência. Observou-se ainda que a degradação do azul de metileno, na presença das ferritas encapsuladas, aumentou de 78% para 96% (lâmpada UV); de 23% para 99% (lâmpada fluorescente) e de 7% para 77% (lâmpada de luz negra). Para o azul HFRL a adição do catalisador magnético aumentou a eficiência de degradação de 80% para 87% (lâmpada UV); de 3% para 26% (lâmpada fluorescente), e de 3% para 23% (lâmpada negra), indicando que o azo-corante foi mais resistente à fotodegradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO₂ processes. *Dyes and Pigments*. v.47, p. 207-218, 2000.
2. BARNARD,A.S.; ZAPOL,P. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape. *Journal of chemical Physics*. v.121, n.9, p.4276-4283, 2004.
3. BARNARD,A.S.; ZAPOL,P. Effects of particles morphology and surface hydrogenation of the phase stability of TiO₂. *Physical Review B*. v.70, n.23, 2004.
4. BARNARD,A.S.; ZAPOL,P. Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n.48, p.18435-18440, 2004.
5. BARNARD,A.S.; ZAPOL,P. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape. *Journal of chemical Physics*. v.121, n. 9, p.4276-4283, 2004.
6. DOS SANTOS, A.B. Fundamentos da biotecnologia aplicada à remoção de cor de efluentes têxteis. *Tecnol*, v.26, n.1, p80-90, 2005.
7. GARCIA, J.C.; OLIVEIRA, J.L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA,C.C. NOZAKI, J.; SOUZA, N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*. v. 147, p.105-110, 2006.
8. GREGG, B.A. The photoconversion mechanism of excitonic solar cells. *MRS Bulletin*, v.30, p.n.1, p.20-22, 2005.
9. HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*. v. 95, n.1, p.49-68.
10. HOFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. v. 95, n.1, p. 69-96, 2002.
11. NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; BASHA, C.A. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. *Journal of Hazardous Materials*. v. 147, p. 371-378, 2007.
12. PRIETO, O.; FERMOSO, J.; NUÑEZ, Y.; DEL VALLE, J.L.; IRUSTA, R. Decolouration of textile dye in wastewaters by photocatalysis with TiO₂. *Solar Energy*. v. 79, p. 376-383, 2005.
13. QU, P.; ZHAO, J.; SHEN, T.; HIDAKA, H. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: a study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. *Journal of Molecular Catalysis A*. v.129 p.257-268, 1997.
14. RINCON, A.G.;PULGARIN, C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo assisted treatment of mixed E-coli and bacillus sp and bacterial community present in wastewater. *Catalysis Today*. v.101, p.331-344, 2005.
15. RONCONI, C.M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L.O.S.; PEREIRA, E.C. Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors methods. *Journal of Alloys and Compounds*. v.466, p.435-438, 2007.
16. SHARKAWY, E.A.E.; SOLIMAN, A.Y.;AMER, K.M.A. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. v.310, p.498-508, 2007.
17. TRENTLER, T.J.; DENLER, T.E.; BERTONE, J.F.; AGRAWAL, A.; COLVIN,V.L. Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution based-reactions. *Journal of the American Chemical Society*. v. 121, n.7, p.1613-1614, 1999.
18. ZHAO, J.; WU, T.; WU, K.; OIKAWA, K.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. (1998). Photoassisted degradation of dye pollutants. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 16, p. 2394-2400.