



II-108 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO POR FOTOCATALISE HETEROGENEA

Vanessa Farias da Silva

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB (2003) e Licenciatura em Química pela UEPB (2006). Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal da Paraíba (2005). Doutoranda em Química Analítica, pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) bolsista do CNPq. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Ambiental. Atuando em pesquisa com desenvolvimento de novos materiais e processos oxidativos avançados: fotocatalise.

Otidene Rossiter Sá da Rocha

Possui graduação em Engenharia Química pela UFPE (2004) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN (2007). Doutoranda em Eng. Química na UFRN. Tem experiência na área de Eng. Química, com ênfase em ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: fotocatalise heterogênea, HPA, foto fenton, borra de petróleo e planejamento experimental.

Ercilia Anunciada Barros

Possui Graduação em Ciências Biológicas pela UFPE (2007), Bolsista DTI pela FACEPE, Pesquisadora na área de Toxicologia de efluentes líquidos no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade.

Profa. Dra. Ingrid Weber Távora

Possui graduação em Química pela Universidade Federal de Pernambuco (1997), mestrado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (1999) e doutorado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (2003). Atualmente é professor adjunto I da Universidade Federal de Pernambuco e atua no programa de pós graduação em ciência de materiais da mesma instituição. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química de materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes finos, SnO₂, cerâmica artesanal, nanopartículas e cerâmica artística.

Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

Química pela UNICAP (1972), Mestre em Química pela UFPE (1979) e Doutora em Química pela UNICAMP (1991). Atualmente é Professor Associado I da UFPE. Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Técnicas avançadas de tratamento de águas, efluentes e solos. Desenvolve processos de tratamento de efluentes, águas e solos contaminados com metais e hidrocarbonetos de petróleo, utilizando POA e adsorção. Atua principalmente nos seguintes temas: adsorção, FIA, bioindicadores de poluição, POA. Orienta 10 alunos de doutorados e 4 de mestrado, 4 de IC, 3 DTI

Endereço⁽¹⁾: leaq_val@yahoo.com.br

Endereço⁽¹⁾: Av Prof. Artur de Sá, s/n. Cidade Universitária –Recife-PE. CEP-50740-521 Tel: (81) 21268711 - e-mail: belaatiria@bol.com.br, leaq_val@yahoo.com.br

RESUMO

A indústria têxtil tem utilizado corantes que ao penetrarem no meio aquático comprometem a estética das águas e impedem a fotossíntese, comprometendo os processos hidroquímicos. A remoção desses corantes do meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, uma vez que os tratamentos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Nos últimos anos tem crescido a busca por novas tecnologias efetivas para o tratamento de corantes. Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que apresentam alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e um custo operacional pequeno. São processos de oxidação que geram radicais hidroxilas (bastante reativos) e que interagem com a molécula do poluente, convertendo-a em produtos inertes. Neste trabalho foi proposta a otimização de experimentos que utilizam o processo foto-Fenton utilizando luz artificial (negra e branca) e solar num sistema em batelada para a remoção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL de soluções aquosas sintéticas.

Em seguida utilizou-se um planejamento fatorial 2³; considerando-se as seguintes variáveis: tempo de exposição das amostras à irradiação, a concentração do catalisador e a utilização ou não da agitação, tendo como resposta a eficiência na descoloração e degradação do corante medido através da absorbância, a matriz do planejamento fatorial esta exposta na Tabela 1, com os valores das variáveis codificadas.

Logo em seguida a amostra foi exposta a radiação, conforme os níveis do planejamento fatorial. A concentração remanescente do corante foi determinada por espectrofotometria UV-Visível em 410 nm. A resposta a ser otimizada foi a taxa de remoção do corante (%). Que chegou a 98% de degradação e 100% de remoção de cor.



PALAVRAS-CHAVE: corante, indústria têxtil, dióxido de titânio

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um setor em grande desenvolvimento. Sua elevada produção afeta fortemente a economia por meio da geração de renda e emprego. Todavia, também é uma grande fonte de poluição ambiental (IMMICH, 2006), pois gera grande quantidade de efluentes coloridos. Estes resíduos contêm elevadas concentrações de corantes, que não foram absorvidos pelo tecido (GUARATINI E ZANONI, 2000). Quando lançados no meio ambiente, estes corantes podem comprometer a biota aquática e a saúde pública.

Os corantes têxteis são compostos recalcitrantes e muitas vezes tóxicos. Em geral, são nocivos tanto na sua forma original, como após sofrer o processo de degradação, pois podem gerar subprodutos carcinogênicos (BROSILLON et al., 2008). Por isso, tem-se empenhado esforços para desenvolver tecnologias capazes não de apenas descolorir estes efluentes, mas, sobretudo, oxidar estas substâncias a compostos inofensivos.

Dentre as alternativas de tratamento, a fotocatalise heterogênea vem se destacando pela elevada eficiência, degradando quase que completamente uma variedade de compostos. O catalisador mais utilizado é o dióxido de titânio, por ser estável, quimicamente inerte e, principalmente, não tóxico (GOZMEN et al., 2008).

Visando facilitar o processo fotocatalítico, avaliou-se a influência de alguns destes parâmetros quanto a eficiência na degradação de corante têxtil. Esta avaliação foi feita com base em planejamentos fatoriais (BARROS NETO et al., 2001).

Este trabalho teve por objetivo avaliar a influência de alguns fatores na degradação do corante remazol amarelo com dióxido de titânio em suspensão através da irradiação UV-C, tais como: pH inicial da solução, concentração de dióxido de titânio, o tempo de exposição a irradiação e a utilização ou não da agitação; utilizando planejamento fatorial para análise estatística desses fatores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo da fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro foi realizado uma série de experimentos, variando a concentração do catalisador, tempo de exposição, com ou sem agitação. Os experimentos foram concebidos com base em planejamentos fatoriais. Esta ferramenta investiga os efeitos causados pelas variáveis e suas interações (BARROS NETO et al., 2001).

FOTOCATÁLISE

Para a realização dos experimentos de fotodegradação foi preparada uma solução do corante Remazol Amarelo Ouro (Figura 1) com concentração igual a 100 mg.L⁻¹.

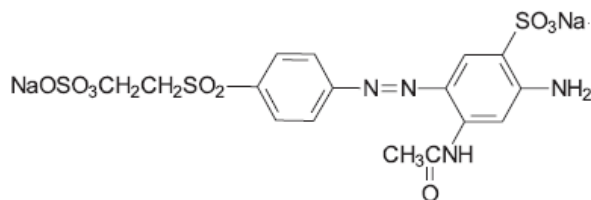


Figura 1 – Estrutura molecular do corante Remazol Amarelo Ouro.

EXPERIMENTOS PRELIMINARES

a) Avaliação do pH

O pH foi avaliado variando-se de 5 a 11 na solução inicial do corante, realizados em duplicatas, totalizando em 6 experimentos. As condições experimentais adotadas foram 6 horas de irradiação, com agitação magnética, 100 mg L⁻¹ da solução inicial do RA, 0,67 g L⁻¹ de dióxido de titânio.

b) Avaliação da adsorção com e sem agitação introduzida previamente a Fotocatálise.



Estudou-se a influência da adsorção do corante ao catalisador, expondo-os em contato no escuro por 30 minutos antes da irradiação, com agitação e sem agitação. Em seguida, estas amostras foram expostas a 6 horas de irradiação e $0,26 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ em pH inicial da solução igual a 6, e comparou-se estes resultados com os obtidos através da fotocatalise direta nas mesmas condições de irradiação. Tais experimentos foram realizados em quadruplicatas.

Todos os experimentos foram realizados em batelada e a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), utilizando um reator com três lâmpadas Philips 30W UV-C com $\lambda_{\text{máx}} = 253 \text{ nm}$ (Figura 2). Utilizou-se o dióxido de titânio P-25 fornecido pela Degussa, o pH foi ajustado utilizando soluções de NaOH a $0,05 \text{ M}$ e H_2SO_4 a $0,05 \text{ M}$. Nas amostras agitadas utilizou-se agitador magnético multiposição da IKA. Fixou-se em 50 mL o volume em cada amostra. Foi utilizada água deionizada em todos os experimentos.



Figura 2 – Reator com lâmpadas UV-C.

Em seguida utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 , considerando-se as seguintes variáveis: tempo de exposição das amostras à irradiação, a concentração do catalisador e a utilização ou não da agitação, tendo como resposta a eficiência na descoloração e degradação do corante medido através da absorbância, a matriz do planejamento fatorial esta exposta na Tabela 1, com os valores das variáveis codificadas.

Tabela 1: Matriz de planejamento fatorial 2^3

EXPERIMENT O	AGITAÇÃO O	TEMPO (h)	(g.L^{-1} TiO_2)
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

Para acompanhamento dos resultados as amostras foram previamente centrifugadas por 30 minutos a $5 \cdot 10^3 \text{ rpm}$ e filtrada com membrana Millipore ($0,8$ a $8 \mu\text{m}$). As medidas de absorbância foram realizadas antes e após irradiação através do espectrofotômetro UV-VIS, Aquamater da MERCK, em dois comprimentos de onda fixos, em 410 nm para a avaliação da descoloração da solução, e em 239 nm para avaliação da degradação do composto.

Foram realizadas duas análises estatísticas, uma para cada tipo de resposta, para melhor compreensão dos resultados e, simultaneamente, uma discussão mais OBJETIVA. Para isto, foi utilizado o programa Statistic 6.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos experimentos realizados para o estudo do pH da solução inicial do corante RA (Figura 3). em que proporcione melhor percentual quanto sua descoloração, foi realizado utilizando pH 5, 6, 7, 9 e 11; sendo que para o pH 6 não foi necessário a adição de aditivos químicos, visto que a solução já se encontrava nesta medida. Observa-se de dentre as condições estudadas, o pH no qual resultou melhores resultados foram alcançados na faixa de pH 6. De acordo com dados da literatura, o pH é um parâmetro importante que

influencia na eficiência do processo fotocatalítico (POLIUS 1999), no qual este resultado observado está relacionado com o ponto isoelétrico do dióxido de titânio (pH 6.25), onde a concentração de grupos protonados e desprotonados na superfície das partículas do semicondutor é igual (LU et al., 2008), possibilitando melhor adsorção dos grupos que estão sendo formados durante a fotodegradação. Mesmo resultado foi observado por Tariq et al (2008), Saien e Soleymani (2007). Estes autores realizaram estudos utilizando a fotocatalise com dióxido de titânio em suspensão na degradação dos corantes ácido azul 45, Alcian Blue 8 GX e Direct Blue 71, testando diferentes pH (2 a 10) e obtiveram melhor eficiência na fotodegradação com pH em torno de 6. Considerando que este é o pH natural da solução, evita-se a adição de produtos químicos no seu ajuste. De acordo com a Resolução do CONAMA nº 357, este também é o pH em que os efluentes devem ser lançados nos corpos aquáticos.

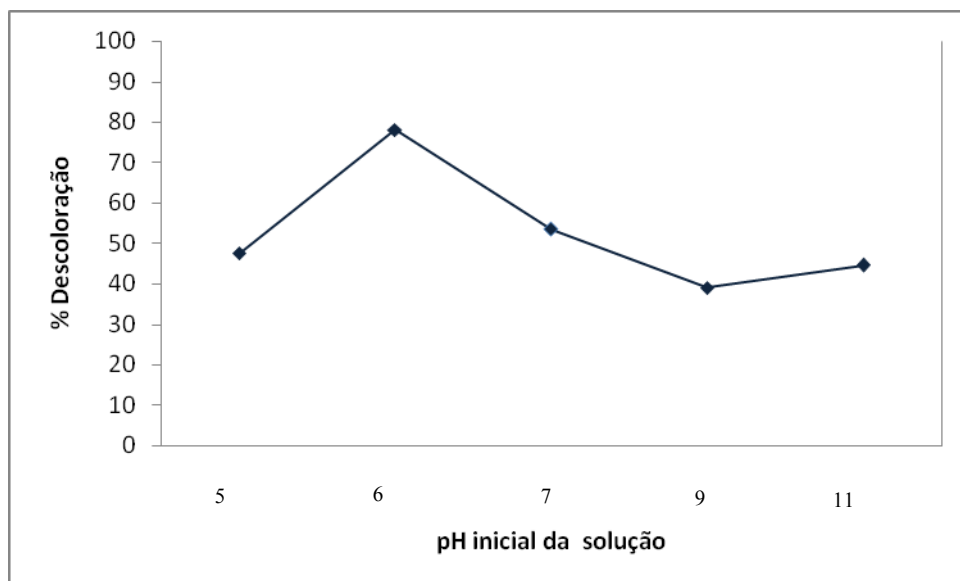


Figura 3– Descoloração do RY quanto a variação do pH.

Após concluído esta etapa, observou-se que a concentração de catalisador utilizada nestes experimentos foi excessiva, que ocasionou bloqueamento da irradiação em toda a amostra, prejudicando a ativação do catalisador, comprometendo de fato a eficiência fotocatalítica; o mesmo caso também foi observado por Lhomme et al. (2005) através de seu trabalho no qual avaliava a influência na concentração do TiO_2 na fotodegradação de um herbicida, por isso os demais experimentos foram realizados adotando concentrações inferiores de catalisador.

b) Avaliação da adsorção com e sem agitação introduzida previamente a Fotocatálise.

Muitos trabalhos na literatura utilizam a etapa de pré-adsorção antes da fotocatalise indicando que esta estratégia é eficaz no aumento da eficiência fotocatalítica, argumentando sua contribuição no estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção entre o corante e catalisador. Portanto, foi proposto verificar a utilização desta etapa preliminar: colocando-se as mostras da solução do corante em contato com o catalisador no escuro durante 30 minutos, com e sem agitação. Com o objetivo de promover uma prévia adsorção entre o corante e o catalisador antes da irradiação, visando o aumento do contacto químico entre os mesmos, e avaliar a influência desta etapa na melhoria da eficiência da descoloração do RA.

Considerando os resultados obtidos na avaliação do pH, utilizou-se o pH natural da solução (6), mas diminuiu-se em quase um terço a concentração do catalisador ($0,26 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$) nos experimentos de fotocatalise realizados após a etapa de adsorção. Na Figura 4 são expostos os resultados deste experimento após 6 horas de irradiação. Houve, em todas as amostras, cerca de 90% no percentual de descoloração do corante RA. Entretanto, não há diferença significativa entre as três condições testadas: adsorção no escuro com agitação, adsorção no escuro sem agitação, e a fotocatalise direta. Estes resultados mostram que é desnecessário utilizar a etapa preliminar de adsorção do corante, apesar das observações de Papadam et al. (2008), Saquib et al. (2008) e Sleiman et al. (2007) que utilizarem esta técnica.

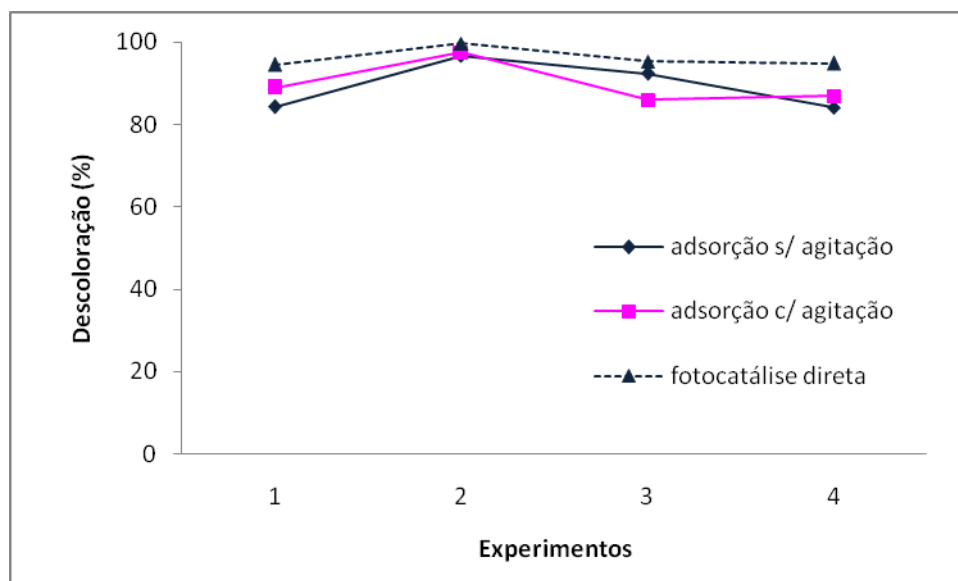


Figura 4 – Comparação da eficiência da decoloração do Remazol Amarelo entre os diferentes tratamentos. Fotocatálise direta

Após estes experimentos, foi realizado o planejamento fatorial 2^3 onde foram observados as variáveis: tempo de reação, concentração de catalisador e agitação magnética. Foi utilizado 100 mg. L^{-1} da concentração inicial do corante RY, o pH 6 e temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) como condições experimentais.

Na Tabela 2 observa-se os níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2^3 assim como a resposta obtida em termos do percentual de decoloração e degradação da solução. Os valores de decoloração foram obtidos pelo acompanhamento do pico de absorção do grupo cromóforo, centrado em 410 nm no espectro de absorção UV-Vis, e os valores da degradação foi observado pelo decaimento do pico de absorção do grupo do anel aromático, em 239 nm.

Tabela 2. Planejamento fatorial 2^3 tendo como resposta a eficiência (%) da decoloração e

EXPERIMENTO	AGITAÇÃO	TEMPO (h)	TiO ₂ (g.L ⁻¹)	% DESCOLORAÇÃO	% DEGRADAÇÃO
1	Sim (+)	5 (+)	0,4 (+)	100	98
2	Não (-)	5 (+)	0,4 (+)	100	96
3	Sim (+)	1 (-)	0,4 (+)	100	91
4	Não (-)	1 (-)	0,4 (+)	90	53
5	Sim (+)	5 (+)	0,1 (-)	100	98
6	nao (-)	5 (+)	0,1 (-)	100	97
7	Sim (+)	1 (-)	0,1 (-)	72	49
8	nao (-)	1 (-)	0,1 (-)	74	42

degradação

Observando a Tabela 2, verifica-se elevados teores no percentual da decoloração da solução do corante através da fotocatalise, tanto utilizando a agitação ou não. Eficiência superior a 90 % foram alcançados em quase todos os experimentos, exceto aqueles que se encontram com os menores níveis de concentração de corante e tempo de irradiação simultaneamente, os experimentos 7 e 8. Quanto ao percentual de degradação do composto, verifica-se que os mesmos experimentos que apresentaram baixo percentual de decoloração, também apresentaram baixa eficiência na degradação, e ainda o experimento 4, com maior nível de concentração de catalisador e menor de tempo.

Nas Figuras 4 e 5, encontram-se os diagramas de Pareto resultantes das duas análises estatísticas, para melhor visualização dos resultados obtidos através do planejamento fatorial.

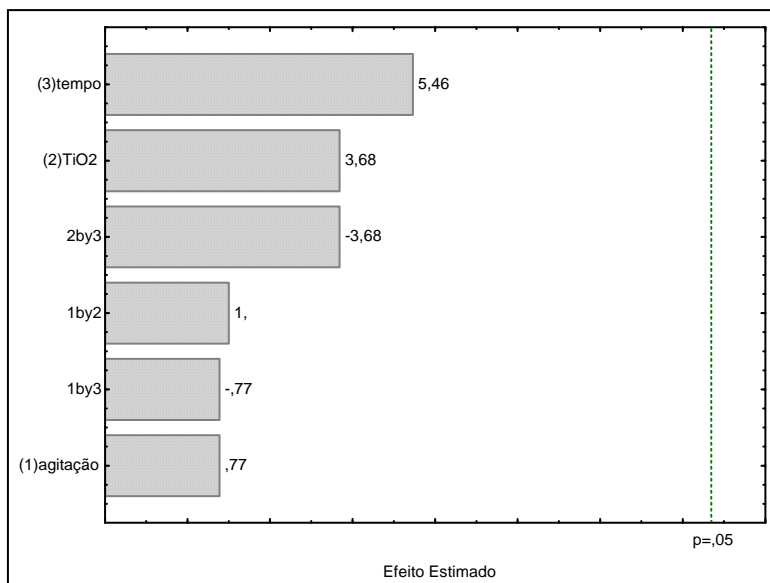


Figura 4 – Diagrama de Pareto com nível de confiança de 95% para o planejamento fatorial 2^3 quanto a descoloração.

Observa-se na figura 4, que os efeitos das variáveis principais: tempo de irradiação e concentração do catalisador, aparecem destacadas das demais variáveis, indicando que ambas as variáveis influenciam significativamente quanto o percentual da descoloração da solução do corante RA. Nota-se que seus efeitos possuem valores positivos, sendo possível concluir que passando do nível inferior (-) para o superior (+) em cada uma destas variáveis, há um aumento estatisticamente significativo na resposta monitorada. Observa-se também que o efeito de interação entre estas mesmas variáveis também revela influencia significativa, porém possui valor negativo, o que pode levar a conclusão que esta interação é forte, entretanto, para obter melhores resultados quanto ao percentual de descoloração do corante RA, deve-se passar do nível inferior (-) para o superior (+) apenas uma destas variáveis, mantendo a outra no nível inferior (-). O que é bastante vantajoso, pois pode-se escolher o nível superior da variável que mais convier no processo, de forma a obter maior economia ou praticidade, mantendo altos teores no percentual de eficiência. Verificou-se, também, que a variável agitação, não influenciou na eficiência fotocatalítica, fato também interessante, por permitir a utilização da técnica da fotocatalise em estado estacionário, que a tornará mais simples e econômica, evitando aquisição de equipamentos e sua manutenção.

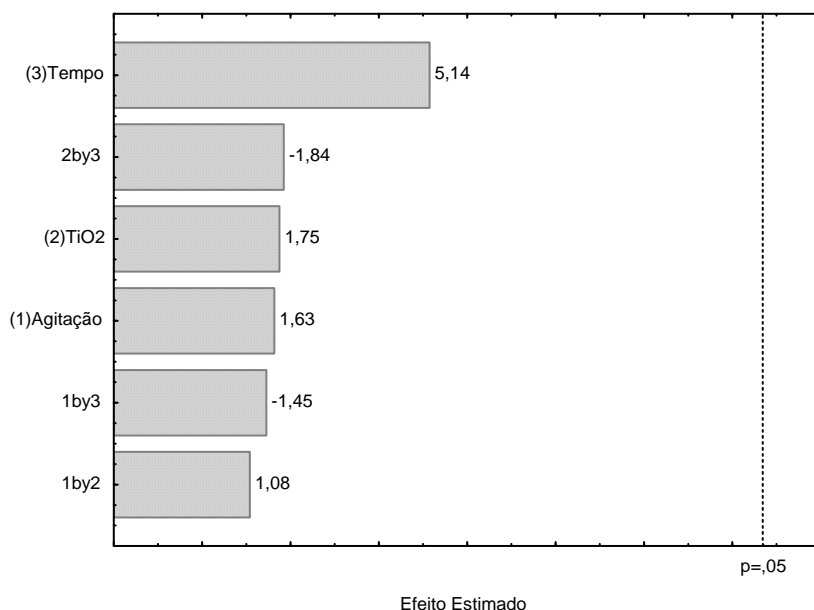


Figura 5 – Diagrama de Pareto com nível de confiança de 95% para o planejamento fatorial 2^3 quanto a degradação.



No entanto, observando a Figura 5, nota-se que apenas o efeito de uma variável mostra significância, o tempo de exposição das amostras a irradiação apresenta um efeito significativo, frente as demais, quanto a degradação do corante RA, dentro das condições avaliadas. Percebe-se que este efeito é positivo, isto é, passando do nível inferior (-) ao superior (+), há uma melhoria na resposta observada, o que de fato pode-se observar através da Tabela x, onde os maiores teores no percentual de degradação foram obtidos após 4 horas de irradiação.

Portanto, para atingir os maiores percentuais tanto de descoloração como de degradação, pode-se utilizar o nível superior para a variável tempo, ou seja, 4 horas de irradiação e o nível inferior para a concentração do catalisador, 0,1 g.L⁻¹ TiO₂, sem o ajuste do pH, utilizando a solução em pH natural (~6) e sem agitação do sistema, proporcionando maior facilidade operacional e menor custo.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que com a utilização da fotocatalise heterogênea consegue-se obter degradação do corante de até 98% e remoção de cor de 100%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., in *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Ed.; Unicamp. Campinas-SP, 480 p. 2007.
2. BROSILLON S., DJELAL H., MERIENNE, N. AMRANE A. Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment *Desalination* 222 (2008) 331–339
3. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23 (1) p. 71-78, 2000.
4. IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta Indica como adsorvente**. Dissertação da UFSC, Florianópolis, 2006 119p.
5. LHOMME, L.; S. BROSILLON, D. WOLBERT, J. DUSSAUD. **Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media** *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 227–235.
6. LU, C-S.; F-D. MAI, C-W. WU, R-J WU, C-C. CHEN. **Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous suspensions under UV irradiation**. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 706e713.
7. PAPADAM, T.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. **Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO₂ suspensions**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 (2007) 308–315.
8. POULIOS, I.; TSACHPINIS, I. **Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in the presence of semiconducting oxides**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, v. 74, p. 349-357.
9. SAIEN, J.; SOLEYMANI, A.R.. **Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study**. *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 506–512..
10. SAQUIB, M.; ABU M.; TARIQ; M. FAISAL; M. MUNEER **Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide**. *Desalination* 219 (2008) 301–311.
11. TARIQ, M. A.; M. FAISAL, M. SAQUIB, M. MUNEER. **Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor**. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 358e365