

II-317 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA MEDIADA POR TiO_2 APLICADA NA DESCOLORAÇÃO DE UM AZOCORANTE EM MEIO AQUOSO

Bárbara Karoline Soares Fernandes Dantas⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Aline Neves da Silva⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Andréa Daniella Sampaio de Almeida⁽³⁾

Mestranda em Recursos Hídricos e Saneamento pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Christiano Cantarelli Rodrigues⁽⁴⁾

Professor do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽⁵⁾

Professora do Centro de Tecnologia da da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Endereço⁽⁵⁾: Av. Lourival Melo Mota, s/n, Tabuleiro dos Martins – Maceió – AL, CEP: 57072-900 – Brasil - Tel: +55 (82) 3214-1306 - e-mail: swn@ctec.ufal.br

RESUMO

A negligência no tratamento dos efluentes das indústrias têxteis tem sido foco de graves problemas ambientais, pois o descarte do efluente tratado de forma inadequada gera sérios problemas de contaminação no corpo receptor. Estima-se que cerca de 20% do total de corantes consumidos são descartados como efluentes, devido, em especial, à fixação incompleta do corante às fibras no processo de tingimento. Atualmente, diversas técnicas são usadas para o tratamento desses efluentes, com destaque para os Processos Oxidativos Avançados (POA). Este trabalho teve como objetivo geral estudar a cinética de descoloração do azocorante Remazol Vermelho 3BS através do processo oxidativo TiO_2 /UV, cujas variáveis do processo em estudo foram o pH inicial do meio reacional e a concentração do catalisador. Os resultados mostraram que ambas as variáveis influenciam a cinética de descoloração, sendo o pH 2 e a concentração de catalisador igual a 1,5 g/L os níveis que mais favoreceram o processo. A cinética de descoloração, de um modo geral, foi rápida, chegando em alguns casos a alcançar uma completa descoloração em 60 min de reação, e bem representada pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise Heterogênea, Azocorante, Descoloração.

INTRODUÇÃO

Os corantes, sejam eles têxteis ou de outros setores industriais, constituem um dos maiores grupos de compostos orgânicos que representam riscos ambientais (Juang et al., 2010). Entre os diversos tipos de corantes, os azocorantes merecem um destaque especial, pois representam cerca de 50% da produção mundial de corantes e são amplamente utilizados em processos industriais, em especial no setor têxtil (Sleiman et al, 2007).

O impacto dos corantes no meio ambiente é uma preocupação importante devido às suas propriedades potencialmente carcinogênicas. Além disso, águas residuárias coloridos podem bloquear a penetração da luz solar e a dissolução de oxigênio no ambiente aquático, fatores essenciais para a sobrevivência dos ecossistemas aquáticos. Dessa forma, há uma necessidade considerável de tratar estes efluentes antes de descarregá-los nos corpos d'água receptores (Rauf et al., 2011).

Vários processos químicos e físicos, tais como precipitação química, eletrocoagulação e adsorção em carvão ativado vêm sendo utilizados na descoloração de efluentes têxteis. Entretanto, a maior dificuldade destes métodos é que eles não são destrutivos, e apenas transferem os contaminantes de uma fase para outra, sendo necessário novas etapas de tratamento e/ou de destinação final. Similarmente, métodos biológicos convencionais não têm sido particularmente eficazes no tratamento de efluentes coloridos. Na maioria dos casos, os corantes são absorvidos pela biomassa, sem sofrer degradação. Nos últimos anos, como alternativa aos métodos convencionais, os "processos oxidativos avançados" (POA), os quais se baseiam na geração de

espécies muito reativas, tais como os radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), têm sido propostos para oxidar rapidamente e de forma não seletiva uma vasta gama de poluentes orgânicos (Khataee et al., 2009).

Entre os diferentes POAs a oxidação química, usando radiação ultravioleta na presença de dióxido de titânio, parece ser a mais promissora (Gupta et al., 2012) e tem sido amplamente estudada no tratamento de efluentes têxteis. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semiconductor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. Quando um semiconductor é irradiado com radiação ultravioleta, a uma energia maior que sua energia de *bandgap*, são gerados elétrons (eCB^-) na banda de condução e lacunas (hVB^+) na banda de valência. Os elétrons fotogerados podem reagir tanto com o corante quanto com elétrons aceptores, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semiconductor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$. As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ , ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando estas espécies a $\text{HO}\bullet$, um agente oxidante muito forte capaz de oxidar a maioria dos corantes (Cervantes et al., 2009).

Vários estudos publicados na literatura demonstram (Mozia et al., 2007; Strataki et al., 2007; Bansal et al., 2010; Juang et al., 2010) que a fotocatalise mediada pelo dióxido de titânio, de um modo geral, é capaz de promover uma completa descoloração dos efluentes têxteis. Dentro desse contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade do processo fotocatalítico UV/ TiO_2 na descoloração de um azocorante, nomeadamente o Remazol Vermelho 3BS (Dystar). A influência de variáveis intervenientes do processo, tais como pH inicial do meio e concentração do catalisador, sobre a cinética do processo de descoloração é avaliada.

MATERIAIS E MÉTODOS

O meio aquoso contendo o corante têxtil foi produzido pela dissolução do azocorante Remazol Vermelho 3BS, em água destilada, na concentração de 100 mg/L. O pH inicial desse meio foi ajustado em 2, 4 e 7, mediante a adição de soluções concentradas de NaOH ou HCl.

A estrutura molecular do referido corante, bem como suas principais características estão apresentadas na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente.

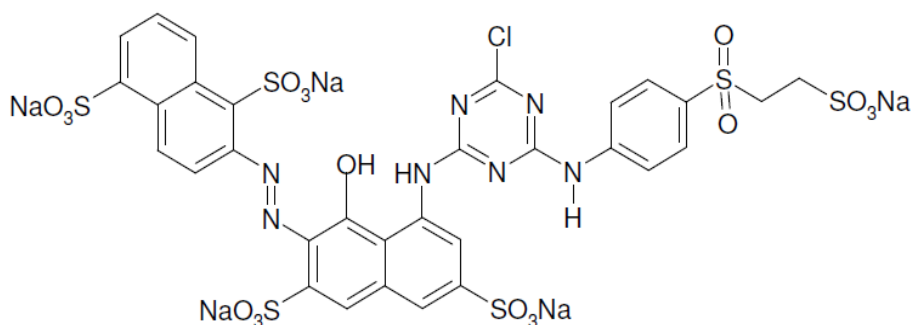


Figura 1: Estrutura molecular do azocorante Remazol Vermelho 3BS (Asouhidou et al., 2009)

Tabela 1: Principais características do corante.

Corante	Massa Molecular (g/mol)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Vermelho Remazol 3BS	1085,84	542

O sistema experimental usado nos testes está esquematizado na Figura 2. Esse sistema é constituído por um reator de vidro encamisado e acoplado a um banho termostático cuja finalidade é manter a temperatura controlada em, aproximadamente, 25 °C. A fonte de radiação UV é uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (250 W, HPN-L Philips), sem o seu bulbo exterior. Todos os ensaios foram realizados em batelada e em todos os casos a agitação e aeração do meio reacional foram asseguradas por um agitador magnético e uma bomba de ar, respectivamente.

Nos ensaios fotocatalíticos (TiO_2/UV), o dióxido de titânio comercial (Aeroxide® TiO_2 P25 – Evonik) foi usado em suspensão no efluente, em concentrações variadas (0,5, 1,0 e 1,5 g/L). As principais características do TiO_2 usado estão apresentadas na Tabela 2. Cada ensaio tinha duração de 2 h, sendo o acompanhamento da cinética e do desempenho da descoloração medidos através da determinação da absorbância do meio reacional no comprimento de onda de máxima absorbância do corante ($\lambda_{\text{máx}} = 542 \text{ nm}$). Todas as amostras retiradas do meio para análise da absorbância eram imediatamente filtradas em filtro tipo seringa com meio filtrante em celulose regenerada e diâmetro de poro de 0,45 μm . As leituras da absorbância foram feitas em espectrofotômetro de UV-Vis da marca Hach, modelo DR2500.

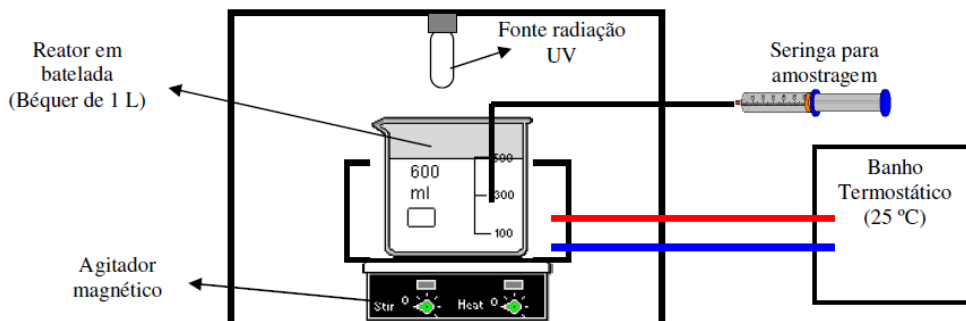


Figura 2: Desenho esquemático da unidade experimental

Tabela 2: Características do dióxido de titânio (adaptado de Giammar et al., 2007).

Fases cristalinas (% mássico)	A_{BET} (m^2/g)	d_p (médio) (nm)	pH_{PZC}
80% anatásio 20% rutilo	48,3	21	6,5

A influência das variáveis, pH inicial da solução aquosa do corante e concentração de dióxido de titânio, sobre o processo oxidativo em questão foi avaliada em três níveis, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Níveis do pH inicial do meio e concentração de TiO_2

pH	C_{TiO_2} (g/L)
2; 4 e 7	0,5; 1,0 e 1,5

RESULTADOS

Objetivando-se avaliar a capacidade de descoloração do meio aquoso unicamente por fotólise direta, foram realizados ensaios na ausência do dióxido de titânio, para os três níveis de pH inicial do meio. Os resultados destes testes mostraram que a fotólise direta apresentou pouca eficiência na descoloração do corante após duas horas de reação, para todas as condições experimentais aplicadas, conforme pode ser observado na Figura 3. Estes resultados apresentaram boa concordância com os resultados apresentados na literatura, como por exemplo, os apresentados por Sleiman et al. (2007) e Clausen e Takashima (2007).

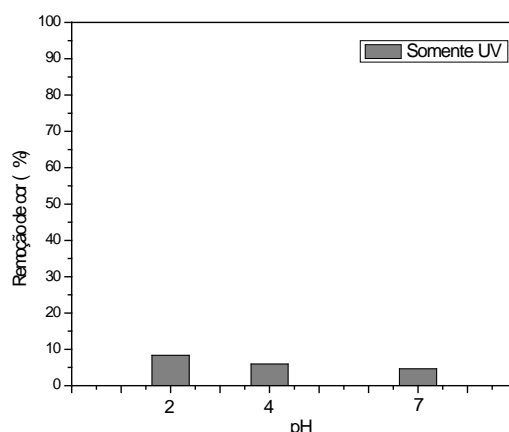


Figura 3: Eficiência da descoloração através da fotólise: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ e $t = 2 \text{ h}$.

Ciente da capacidade que o TiO_2 tem de adsorver matéria orgânica, o desempenho do TiO_2 como adsorvente, na descoloração do meio aquoso, foi avaliado através de ensaios na ausência de luz. Nestes ensaios o pH inicial do meio e a concentração do adsorvente foram variados. A Figura 4 apresenta os resultados destes ensaios, os quais tiveram uma duração de 2 horas.

Observando os resultados apresentados na Figura 4 é possível constatar que a adsorção do corante sobre as partículas do adsorvente foi responsável por uma grande parcela de descoloração do meio aquoso, sendo o processo mais eficiente quanto mais ácido era o pH inicial do meio aquoso. A melhor performance da adsorção em pH ácido está relacionada principalmente à carga da superfície do TiO_2 , uma vez que alterações no pH do meio modificam sua carga superficial. Em pH inferior ao seu ponto de carga zero (pH_{pcz}), o catalisador estará com predominância de cargas positivas em sua superfície, favorecendo a adsorção, mediante interações eletrostáticas (Dallago et al., 2009), de espécies aniônicas, tais como o corante em questão (Asouhidou et al., 2009).

A influência da concentração do adsorvente também pode ser observada na Figura 4. Nesta figura é possível constatar que quanto maior a massa de adsorvente maior a eficiência de remoção do COT, para todas as situações testadas. Isto se deve ao fato da maior disponibilidade de área superficial para retenção do adsorvato.

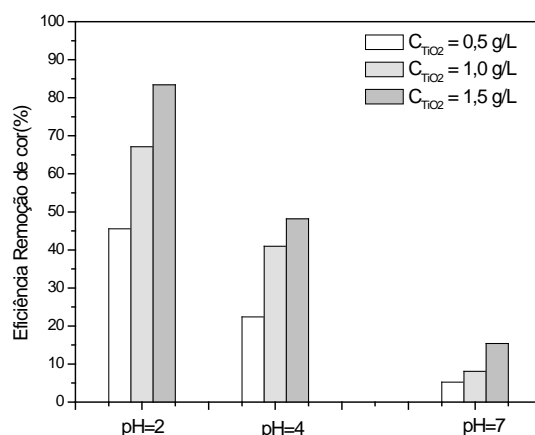


Figura 4: Remoção de cor por adsorção em TiO_2 : $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ e $t = 2 \text{ h}$.

A degradação do corante pelo processo fotocatalítico UV/ TiO_2 é fortemente dependente da adsorção do corante sobre o TiO_2 . Uma vez constatada a eficiência do processo de adsorção, conforme mostraram os resultados já apresentados, o processo UV/ TiO_2 passou a ser objeto de estudo. Neste caso, foram realizados ensaios cinéticos de descoloração do efluente pelo processo TiO_2/UV , variando-se a concentração do TiO_2 e o pH inicial do meio reacional, cujos resultados estão apresentados na Figura 5. É possível observar nesta figura que um tempo de duas horas, de um modo geral, foi suficiente para promover a total descoloração do meio aquoso, em todas as condições testadas. Nesta figura pode-se observar que a cinética de descoloração é mais rápida quanto mais ácido é o pH inicial do meio, demonstrando que a adsorção, provavelmente, passa a ser uma etapa limitante do processo à medida que o pH inicial do meio aumenta.

A literatura reporta (Juang et al., 2010) que a cinética de degradação/descoloração de corantes em meio aquoso, em geral, é bem representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem, conforme a equação abaixo:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (01)$$

onde C_0 e C são as concentrações do corante, no início e em um dado tempo t do processo, respectivamente, t é o tempo ao longo do processo e k a constante cinética de pseudo-primeira ordem. Neste estudo a cinética de descoloração foi obtida em termos da absorbância do efluente ao longo do tempo.

Na Figura 5 os dados experimentais foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 1), o qual está representado pelas linhas contínuas. A adequação deste modelo aos dados experimentais foi avaliada

através do coeficiente de correlação (R^2), obtido a partir de um ajuste não linear. Dos resultados destes ajustes é possível constatar que a cinética de descoloração do azocorante Remazol Vermelho 3BS pelo processo oxidativo avançado UV/ TiO_2 é bem representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem, conforme o exposto na Figura 5 e na Tabela 4.

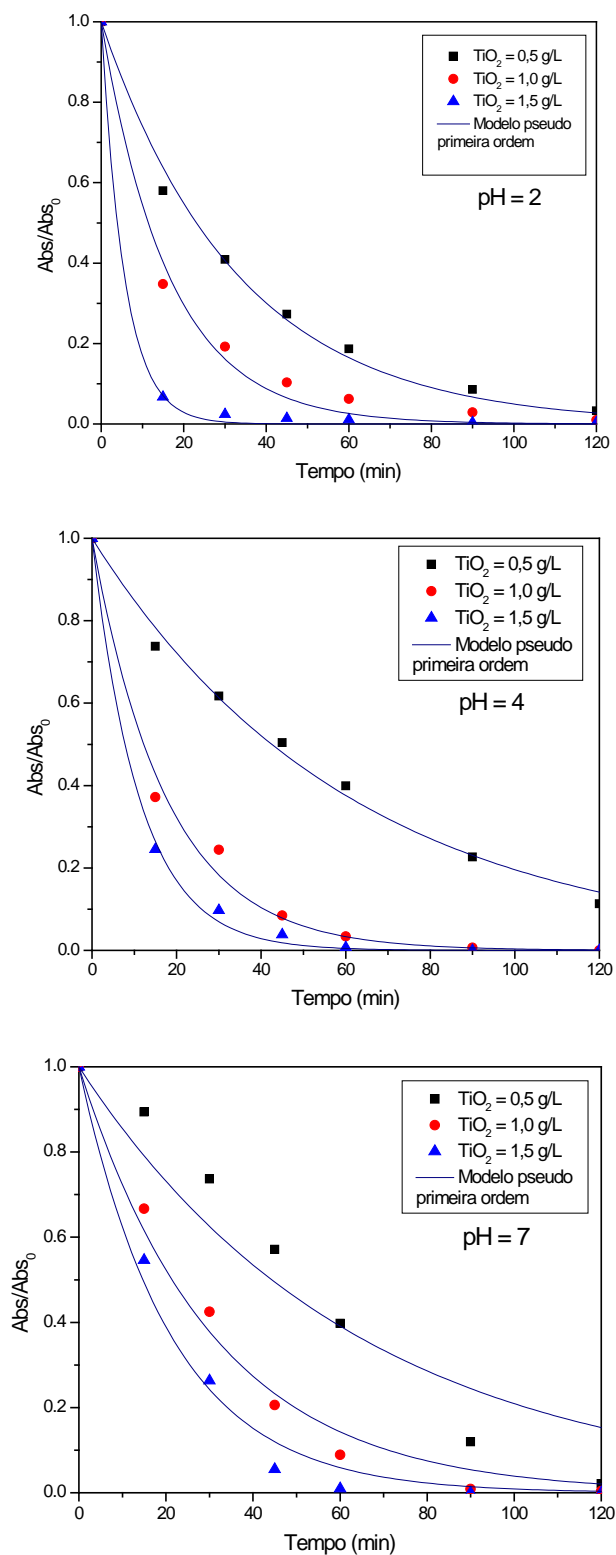


Figura 5: Cinética de descoloração pelo processo UV/ TiO_2 para diferentes condições experimentais

Tabela 4: Constante cinética e coeficiente de correlação obtidos do ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem e eficiência de descoloração para os testes fotocatalíticos.

Processo Oxidativo	pH	Concentração de TiO ₂ (g/L)	Remoção de Cor (%)	k (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂ /UV	2	0,5	96,7	0,030	0,994
		1,0	99,0	0,061	0,990
		1,5	99,6	0,177	0,999
	4	0,5	88,7	0,016	0,993
		1,0	100,0	0,057	0,991
		1,5	100,0	0,089	0,998
	7	0,5	97,8	0,016	0,926
		1,0	99,6	0,032	0,980
		1,5	100,0	0,047	0,988

CONCLUSÃO

Os dados experimentais da cinética de descoloração se ajustaram muito bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, havendo satisfatória correlação entre o modelo e os dados experimentais. Os testes cinéticos revelaram que o processo de fotocatalise mediada por TiO₂ foi mais favorável em pH = 2, alcançando alta eficiência na remoção de cor em um período de tempo relativamente curto. Observou-se que de um modo geral, o processo oxidativo TiO₂/UV mostrou-se uma tecnologia bastante promissora no tratamento de efluente têxtil, quando o objetivo principal é a remoção de cor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASOUHIDOU, D.D.; TRIANTAFYLIDIS, K.S.; LAZARIDIS, N.K.; MATIS, K.A. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.346, p.83-90, 2009.
- BANSAL, P.; SINGH, D.; SUD, D. Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspensions: reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, v.72, p.357-365, 2010.
- CERVANTES, T.N.M.; ZAIA, D.A.M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Química Nova*, v.32, n.9, p.2423-2428, 2009.
- CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. *Química Nova*, v.30, n.8, p.1896-1899, 2007.
- DALLAGO, R. M.; DOMENECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetildissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH, da temperatura e concentração do contaminante orgânico. *Química Nova*, v.32, n.2, p.343-347, 2009.
- GIAMMAR, D.E.; MAUS, C.J.; XIE, L. Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Engineering Science*, v.24, n.1, 2007.
- GUPTA, V.K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering*, C 32, p.12-17, 2012.
- JUANG, R.S.; LIN, S.H.; HSUEH, P.Y. Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, v.182, p.820-826, 2010.
- KHATAEE, A.R.; PONS, M.N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, v.168, p.451-457, 2009.
- MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A.W. Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed. *Dyes and Pigments*, v.75, p.60-66, 2007.
- RAUF, M.A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, v.276, p.13-27, 2011.
- SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHovelON, J.M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.77, p.1-11, 2007.

13. STRATAKI, N.; BEKIARI, V.; LIANOS, P. Study of the conditions affecting dye adsorption on titania films and of their effect on dye photodegradation rates. *Journal of Hazardous Materials*, v.146, p.514-519, 2007.