

## II-012 - REMOÇÃO DE CORANTE ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

**Rafael Gleymir Casanova da Silva<sup>(1)</sup>**

Concluiu a graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) no período 2014.2, tem experiência industrial como estagiário na área de Gestão de Qualidade na produção de papel e caixas oriundas de um processo reciclável. Realizou iniciação científica no Laboratório de Combustíveis (DEQ-UFPE) sobre extração supercrítica e estagiou no Laboratório de Microbiologia e Processos Biotecnológicos (DEQ-UFPE) atuando em pesquisas sobre Corrosão Microbiologicamente Induzida.

**Grinaldo Lopes de Souza Filho<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco.

**Luiz Carlos Zoby Junior<sup>(1)</sup>**

Possui especialidade em Fluidos de Perfuração, Completação e Estimulação pela UFRN (2012), Mestre em Engenharia Química pela UFPE na área ambiental (2011) e graduado em Engenharia Química pela UFPE (2008).

**Luiz Martins Pereira Neto<sup>(1)</sup>**

Durante a formação do curso técnico em agropecuária realizou projetos na área de agroecologia e educação ambiental no Instituto Federal de Pernambuco campus Vitória de Santo Antão se formando no ano de 2012, atualmente é aluno de engenharia ambiental da UNINASSAU e tem vínculo institucional com a Universidade Federal de Pernambuco como aluno de iniciação científica (CNPq) no Departamento de Engenharia Química.

**Maurício Alves da Motta Sobrinho<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Doutro em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine. Professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária - Recife – PE – CEP 50.740-521 - Brasil - Tel: (81) 21267268 - e-mail: [mottas@ufpe.br](mailto:mottas@ufpe.br)

### RESUMO

Um corante é toda substância que, se adicionada à outra substância, altera a sua cor. São usados para tingir produtos finais de diferentes indústrias, como tecidos, celulose e papel, cosméticos, alimentos, couro e borracha. A geração desses produtos leva à formação de efluentes contaminados com todas as classes de corantes, geralmente tóxicos e na maioria dos casos não biodegradáveis. Uma alternativa para o tratamento de corantes é através dos processos oxidativos avançados (POA), pois possuem alto potencial de descoloração, sendo tratamentos viáveis e competitivos quando comparados com processos convencionais de tratamento de efluentes, reagindo com os complexos compostos aromáticos do corante devido à geração do radical hidroxila. Este trabalho tem como objetivo aplicar o planejamento fatorial de 23 para identificar os parâmetros operacionais relevantes e avaliar a redução da massa do corante Indosol Azul Royal através do processo de oxidação avançada por fotocatálise heterogênea pela aplicação da radiação UV em conjunto com o catalisador de TiO<sub>2</sub>. Dentre os experimentos realizados, pode-se constatar que as maiores eficiências na redução tanto da massa quanto da cor da solução de corante foram obtidas nas condições de pH ácido. O melhor valor encontrado foi de 57,24% na condição inicial de 50 ppm, vazão de bombeamento de 40 mL/min e pH igual a 5.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise, POA, Dióxido de Titânio, Corantes, Indosol Azul Royal.

### INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas da humanidade é a poluição ambiental causada pelas intensas atividades antrópicas, seja em países desenvolvidos ou em desenvolvimento. O tratamento e gerenciamento adequado dos despejos industriais são de grande importância na redução dos impactos ambientais. A água, por exemplo, é

um dos recursos disponíveis mais abundantes na natureza e é essencial para a vida dos animais e das plantas. No entanto, o elevado crescimento populacional e o aumento da atividade industrial têm causado grandes impactos aos corpos d'água (ZANONI; GUARATINI, 2000; TERAN, 2014).

Apesar de trazer benefícios a humanidade, as indústrias são, sem dúvida, uma das fontes de poluição dos corpos d'água devido à presença, em seus resíduos, de compostos não biodegradáveis e de grande potencial tóxico (MORAES, 2010). Melhorias nessas áreas são desenvolvidas com tecnologias avançadas destinadas ao aumento da produção e da racionalização dos seus custos (ROSA et al., 2015).

Indústrias como as de cosméticos e têxteis fornecem ao meio ambiente grande volume de efluentes com composição variada, destacando-se os corantes. Os corantes são compostos aromáticos e heterocíclicos, cuja maioria é de difícil degradabilidade, tanto que quando em contato com os corpos d'água podem permanecer no meio por cerca de cinquenta anos, pondo em risco a estabilidade do ecossistema marinho e da vida em seu entorno, uma vez que diminuem a penetração da luz solar e, com isso, minimizam a fotossíntese (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006). São usados para tingir os produtos finais de diferentes indústrias, além das de cosmético e têxtil, aplicam-se também nas de celulose e papel, alimentos, couro e borracha (ROSA et al., 2015).

Os métodos de tratamento convencionais não removem da maneira mais eficiente corantes dos efluentes, resultando em efluentes finais com coloração residual inadequada para reutilização, bem como para o descarte (BARCELLOS et al., 2009). Os tratamentos biológicos, por exemplo, podem ser ineficazes no tratamento da formação do lodo e do elevado número de anéis aromáticos presentes em compostos orgânicos de tintura (ROSA et al., 2015). Outras técnicas como a adsorção, adsorção em carvão ativado, coagulação/floculação, ultrafiltração e osmose reversa têm sido relatadas para a remoção de corantes têxteis. No entanto, além de serem mais dispendiosas do que os processos biológicos, realizam apenas a transferência de fase do poluente, e necessitam de pós-tratamento dos resíduos sólidos gerados ou regeneração do material adsorvente. Portanto, faz-se necessário o estudo de processos alternativos que sejam eficientes e viáveis para a degradação dos corantes de modo a preservar os recursos hídricos (TERAN, 2014).

Uma alternativa para a degradação dos corantes são os Processos Oxidativos Avançados (POA), pois promovem a formação de radicais livres hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), agentes altamente oxidantes, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (FERREIRA; DANIEL, 2004). Com alto potencial de descoloração, os POAs são tratamentos alternativos viáveis e competitivos quando comparados com processos convencionais de tratamento de efluentes (ROSA et al., 2015).

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{BiO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (FERREIRA; DANIEL, 2004).

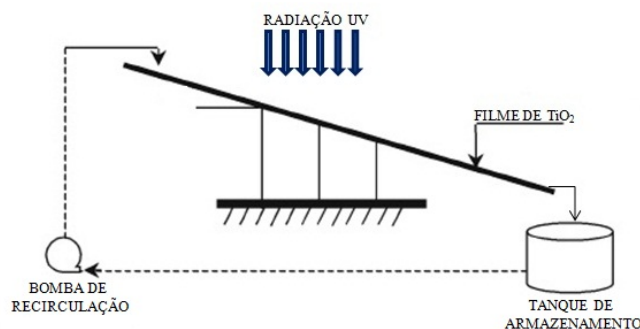
Baseado nessas informações, este trabalho tem como objetivo avaliar, através da absorbância e da análise de cor, a remoção do corante Indosol Azul Royal pela aplicação do Processo Oxidativo Avançado de fotocatalise heterogênea com a utilização da radiação UV em conjunto com  $\text{TiO}_2$  como catalisador.

## MATERIAIS E MÉTODOS

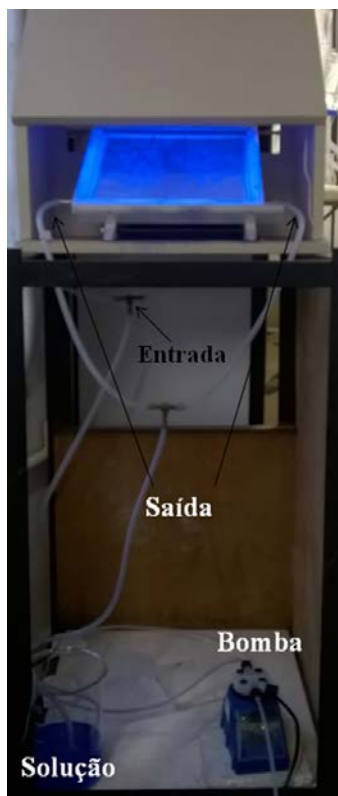
Os experimentos foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Foi utilizado um reator de placa plana inclina, confeccionado em resina, com 2,5 cm de espessura e dimensões de 34,5 cm de comprimento e largura, na superfície do qual foi depositado um não papel contendo  $\text{TiO}_2$ . Este foi irradiado por duas lâmpadas UV (230 nm). A solução de corante foi recirculada no sistema, com auxílio de

uma bomba \_\_\_\_\_, a qual garantiu uma distribuição uniforme sobre todo não papel. O efluente foi coletado na saída do reator. O esquema do sistema está representado na Figura 1 e a Figura 2 mostra um foto do procedimento experimental. O corante usado foi o Indosol Azul Royal, cedido pela Clariant do Brasil, diluído com água destilada para três concentrações estudadas de 10, 30 e 50 mg/L.



**Figura 1:** Esquema representativo do experimento.



**Figura 2:** Foto do aparato experimental

Foram coletadas amostras de 10 mL do fluxo de recirculação nos tempos iniciais e para 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Após a coleta, foi analisado os parâmetro de absorbância (Thermo Scientific Genesys 10 UV) e de cor (Merck Spectroquant Nova 60) a fim de determinar a varredura espectral e a concentração de corante no meio para cada amostra.

## PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi montado um planejamento experimental fatorial  $2^3$ , o qual representa dois níveis (o limite superior e inferior) e três fatores (variáveis independentes). Este tipo de técnica proporciona o máximo de informações

sobre o sistema, com um número mínimo de experimentos (MORAES, 2010). Os fatores variáveis foram pH, concentração de corante (C) e vazão de recirculação (Q) conforme Tabela 1.

**Tabela 1: Parâmetros experimentais utilizados.**

Variáveis	Níveis	
	-	+
Concentração (ppm)	10	50
Vazão (mL/min)	40	100
pH	5	9

Os experimentos foram numerados de acordo com a seq uência do planejamento fatorial como mostra na Tabela 2 a seguir e realizados em duplicada, exceto para o ponto central que foi em triplicata.

**Tabela 2: Identificação dos experimentos.**

Experimento	Níveis		
	C	Q	pH
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	-	-
6	-	+	+
7	-	-	+
8	-	+	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os experimento 9, 10 e 11 representam a triplicada no ponto central dada pelas condições de 30 ppm, 70 mL/min e pH igual a 7.

## EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA MASSA DO CORANTE INDOSOL AZUL ROYAL

A formação do radical hidroxila contribui para a degradação do corante através das reações de oxidação com os componentes do corante. A eficiência na redução da massa de corante (R%) é medida em função da concentração inicial e final de acordo com a Equação 1, onde foi considerado o volume de solução perdido por evaporação, uma vez que este volume não foi reposto:

$$R\% = \left( 1 - \frac{CF \times VF}{CI \times VI} \right) \times 100 \quad (1)$$

sendo, CI e CF a concentração inicial e final de corante, respectivamente, VI o volume inicial de solução e VF o volume final de solução após as 6 horas de experimento.

## EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE COR

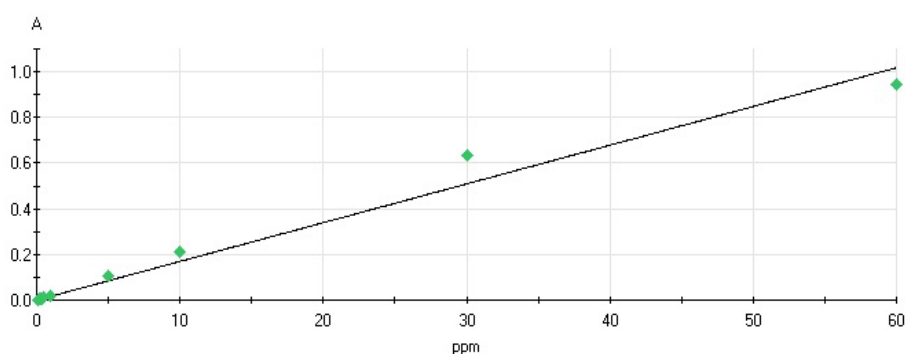
A cor foi medida em unidade Hazens, escala padronizada de avaliação de cor da água, também conhecido como método Cor Hazen ou Cor Platina Cobalto (ROCHA, 2011). Através da Equação 2, foi medida a eficiência na descoloração da solução de corante (E%) através do teste de análise de cor.

$$E\% = \left(1 - \frac{\text{Corf}}{\text{Cori}}\right) \times 100 \quad (2)$$

sendo, Cori e Corf os valores da análise de cor medidos no tempo inicial e final, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação da concentração do corante Indosol Azul Royal no tempo inicial e para 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos de cada experimento foi feita a partir da curva de calibração, dada por  $y = 1,696348E-02x$ , gerada pelo software Visionlite Quant 2.2. A Figura 3 mostra a curva de calibração para o comprimento de onda de 568 nm, visto que corresponde o maior pico de absorção da amostra mais concentrada utilizada para determinação da curva de calibração.



**Figura 3:** Curva de calibração do corante Indosol Azul Royal.

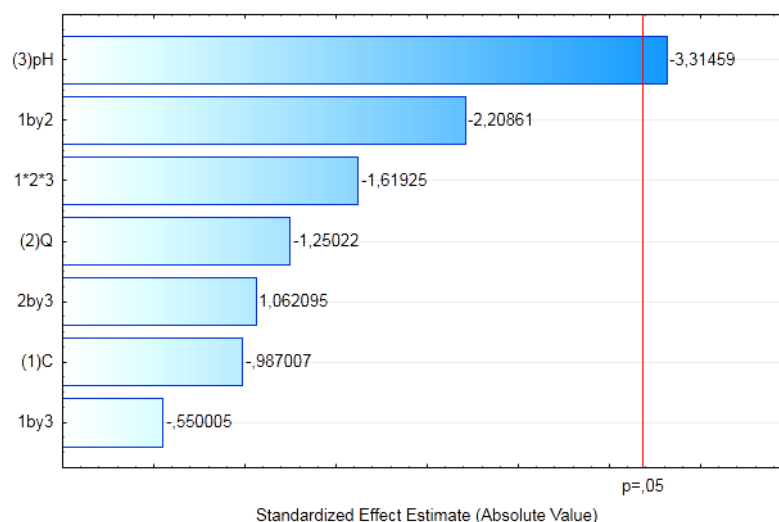
A Tabela 3 mostra a média dos resultados experimentais obtidos no tempo inicial e final para a concentração de corante e análise de cor.

**Tabela 3:** Resultados obtidos da concentração de corante e de análise de cor nos tempos inicial e final.

Experimento	Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	Vi (mL)	Vf (mL)	Cori (Hazen)	Corf (Hazen)
1	48,245	54,246	1000	710	95,5	103,5
2	52,306	40,334	1000	745	98	91,5
3	43,028	36,06	1000	710	84	69
4	46,535	28,426	1000	700	89	65
5	11,66	7,251	1000	700	48	40
6	14,885	11,043	1000	710	48	41
7	10,304	10,175	1000	720	45	45
8	12,191	8,972	1000	710	45	35
9	33,036	27,082	1000	740	71	62
10	34,698	22,389	1000	750	72	58,5
11	30,931	26,7734	1000	740	69,5	62

Como o sistema em estudo encontra-se aberto e o efluente é constantemente irradiado por duas lâmpadas UV, foi medido o volume de solução antes ( $V_i$ ) e depois ( $V_f$ ) de cada experimento a fim de determinar a perda de massa do meio para a vizinhança por evaporação.

A partir dos resultados obtidos da Tabela 3 e aplicando o software Statistica 13 de acordo com o planejamento fatorial de  $2^3$ , foi possível identificar os parâmetros operacionais relevantes para este trabalho como ilustrado na figura a seguir.



**Figura 4:** Gráfico de Pareto cuja variável dependente é R%.

Como se observa na Figura 4, apenas a variável pH apresenta efeito estatisticamente significativo para o tratamento, uma vez que é a única variável que ultrapassa os limites de 95% de confiança. Como o valor da coluna do pH foi negativo, significa que o pH influencia de maneira inversamente proporcional em relação a variável dependente R%, calculada conforme equação 1. Fato que pode ser verificado de acordo com todos os valores de R% calculados na Tabela 4, onde as maiores eficiências na redução da massa do corante Indosol Azul Royal foi dada nas condições de pH ácido.

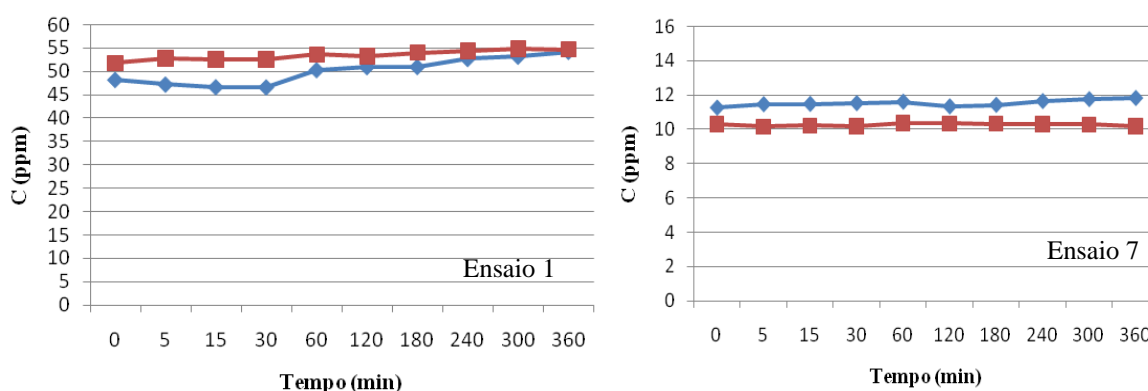
**Tabela 4:** Valores médios de R% calculados para cada condição experimental.

Experimento	R%
1	20,17
2	42,55
3	40,50
4	57,24
5	56,47
6	47,33
7	28,90
8	47,75
9	39,34
10	51,61
11	35,08

A maior eficiência na redução da concentração de corante foi dada nas condições experimentais iniciais de concentração de 50 ppm, vazão de bombeamento de 40 mL/min e pH igual a 5, com o correspondente valor de

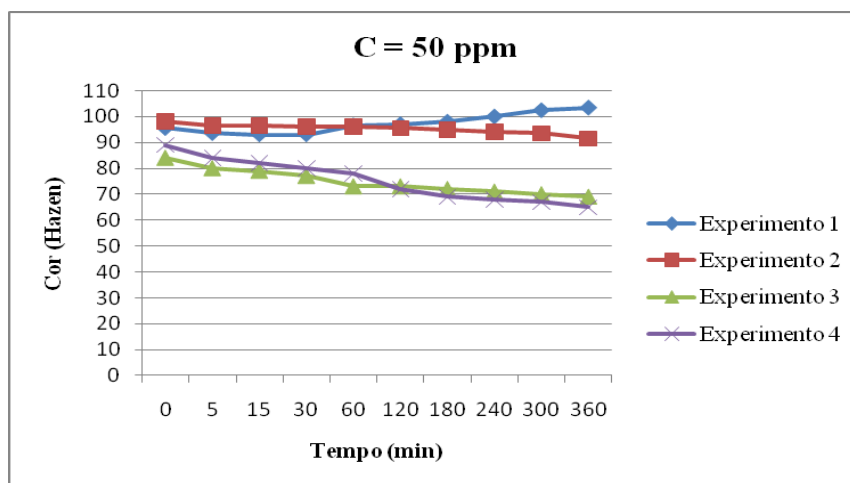
57,24%. A menor vazão expõe o efluente a um maior tempo de contato com o  $\text{TiO}_2$  e as radiações UV, responsáveis pela degradação do corante.

Pela Tabela 3, o experimento 1 foi o único que apresentou um aumento considerável na concentração de corante ao longo da prática, isso pode ter ocorrido devido a taxa de evaporação da água ter superado a taxa de degradação do corante nesta condição de análise. Contudo, ainda assim, apresentou uma redução na massa de corante por conta da pequena degradação do corante, fazendo com que o produto entre a concentração final pelo volume final fosse menor que o produto entre a concentração inicial pelo volume inicial. O experimento 7 apresentou nenhuma mudança significativa na concentração, esta permaneceu praticamente constante ao longo das 6 horas de experimento, o que, trazendo a analogia aplicada ao experimento 1, indica que houve um equilíbrio entre as taxas de evaporação da água e a de degradação do corante, porém também acabou ocorrendo redução na massa final de corante. As Figura 5 mostra os testes em duplicata das condição 1 e 7.



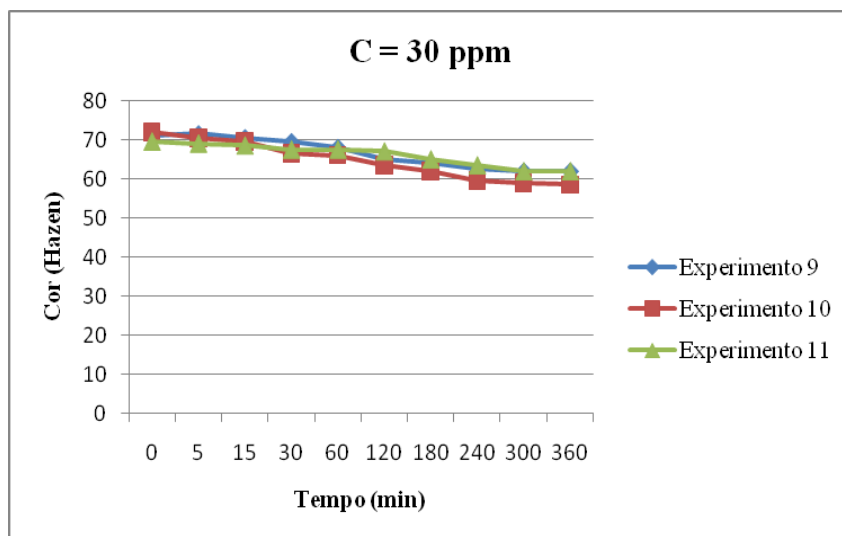
**Figura 5:** Evolução da concentração do corante (em duplicata) em função do tempo para os ensaios 1 e 7

A análise de cor foi efetuada para monitorar a descoloração do efluente em função da redução da concentração de corante ao longo do tempo por se tratar de uma relação diretamente proporcional. As Figuras 6, 7 e 8 a seguir mostram o comportamento da cor em unidade Hazens de acordo com a concentração que foi iniciada o experimento.

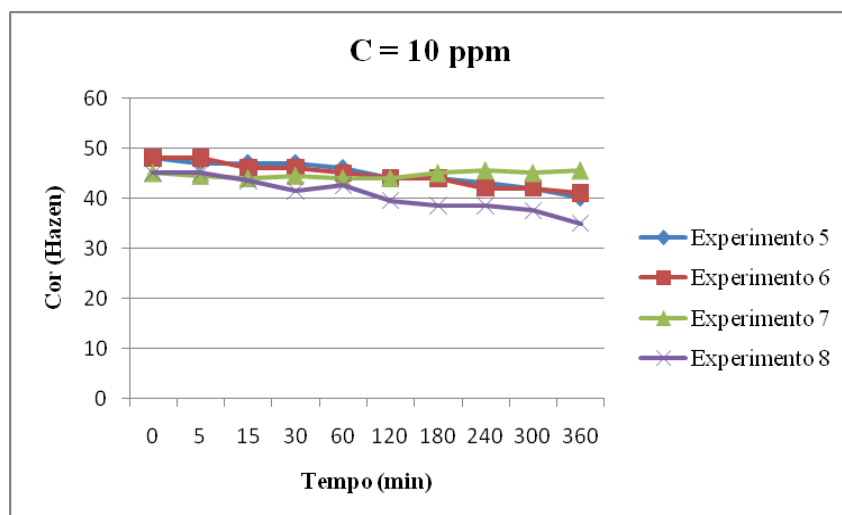


**Figura 6:** Análise de cor para concentração inicial de 50 ppm.





**Figura 7:** Análise de cor para concentração inicial de 30 ppm.



**Figura 8:** Análise de cor para concentração inicial de 10 ppm.

Todos os experimentos apresentaram redução da análise de cor, calculada conforme Equação 2, acompanhada pela diminuição da concentração de corante, exceto os experimento 1 e 7. Como já mencionado, o experimento 1 apresentou aumento da concentração devido provavelmente a taxa de evaporação ter sido maior que a taxa de degradação do corante, logo o valor do teste de cor aumentou em 8,38%. Já para o experimento 7 não houve variação significativa da concentração de corante e o teste de análise de cor foi praticamente o mesmo valor ao longo de toda o procedimento experimental. A Tabela 5 mostra os valores da eficiência da redução de cor para os demais nove experimentos e foi constatado que o maior valor foi para o experimento 4, o que condiz com o que era esperado, uma vez que foi a condição experimental que apresentou maior redução da concentração e da massa do corante Indosol Azul Royal.



**Tabela 5** – Valores calculados da Eficiência de remoção de cor (E%)

Experimento	E%
2	6,63
3	17,86
4	26,97
5	16,67
6	14,58
8	22,22
9	12,68
10	18,75
11	10,79

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FACEPE pelo apoio financeiro e bolsas concedidas, assim como ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE.

## CONCLUSÕES

Dentre os experimentos realizados, constatou-se através da aplicação do planejamento fatorial de  $2^3$  que a melhor eficiência na redução da massa de corante foi dada pela condição 4 cuja concentração inicial foi de 50 ppm, vazão de bombeamento de 40 mL/min e pH igual a 5, com o valor de remoção de corante de 57,24%. Apenas a variável pH apresentou efeito estatisticamente significativo no tratamento, visto que as maiores eficiências R% foram dadas nas condições de menor pH.

O teste de análise de cor foi efetuado para acompanhar a descoloração do efluente em função da redução da concentração de corante ao longo do procedimento experimental e foi constatado que a maior eficiência na redução da cor (E%) correspondeu também à condição 4, com o valor de 26,97%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARCELLOS, I.O., GIONAVELLA, R.F., CHIARELLO, L.M., BLOSFELD, A.N. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. *Dynamis revista tecno-científica*, v. 13, n. 2, p. 1-6, 2009.
2. FERREIRA, I.V.L., DANIEL, L.A. Fotocatálise Heterogênea com  $\text{TiO}_2$  aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.
3. MORAES, L.A.R. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos. São Carlos, 2010. Dissertação de mestrado-Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2010.
4. MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of reactive yellow 14 azo dye by UV/ $\text{TiO}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{2+}$  processes – a comparative study. *Separation and Purification Technology*, v. 48, n. 3, p. 297-303, 2006.
5. ROCHA, J.H.B. Tecnologia eletroquímica como tratamento alternativo de efluentes têxteis sintéticos utilizando ânodos de platina e diamante. Natal, 2011. Dissertação de mestrado-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.
6. ROSA, J.M., FILETI, A.M.F., TAMBOURGI, E.B., SANTANA, J.C.C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet/Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 90, p. 60-65, 2015.



7. TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. Revista Monografias Ambientais, v. 14, n. 3, p. 3316-3325, 2014.
8. ZANONI, M.V.B., GUARATINI, C.C.I. Corantes Têxteis. Química Nova, v. 23, n.1, 2000.