

II-139 - DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA POR FOTOCATÁLISE

Sandro Paiva Sousa⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás.

Francisco Javier Cuba Teran⁽²⁾

Professor Doutor na Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás.

Ricardo Valadão de Carvalho⁽³⁾

Mestrando em Engenharia Ambiental e Sanitária na Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás.

Endereço⁽¹⁾: Av. Décima Primeira Avenida, Qd. 92, Lt. 16 – Setor Leste Universitário - Goiânia - GO - CEP: 74605-060 - Brasil - Tel: +55 (62) 3242-5231 - e-mail: **sandro.ps93@gmail.com**

RESUMO

O corante tartrazina, apesar de ser utilizado e estar presente em efluentes de diversos segmentos industriais, tais como a indústria alimentícia e farmacêutica, é relacionado com várias reações tais como alergia, urticária e asma. Um dos estudos promissores para sua degradação vem a ser a fotocatálise, a qual se baseia na utilização de luz ultravioleta com o auxílio de um catalisador para liberação do radical hidroxila, um forte oxidante. O objetivo deste trabalho foi investigar o processo de degradação do corante tartrazina por fotocatálise, utilizando-se peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio. O reator, operado em bateladas, por duas horas, obteve resultados eficientes para a remoção de cor da solução, tendo a fotólise apresentado remoção de 72%, a fotocatálise com peróxido de hidrogênio, 100%, e a fotocatálise com dióxido de titânio, 82%. O aumento da concentração de peróxido mostrou-se favorável ao aumento da eficiência de degradação. Do mesmo modo mostrou-se a presença de oxigênio, como um aceptor de elétrons para o dióxido de titânio. O processo demonstrou não sofrer forte interferência por adsorção do corante sobre o semicondutor. As ordens de reações encontradas para os experimentos foram de 0 e 1. A fotocatálise demonstrou-se eficiente para a degradação do corante.

PALAVRAS-CHAVE: Tartrazina, Fotocatálise, Peróxido de Hidrogênio, Dióxido de Titânio.

INTRODUÇÃO

Segundo Dallago et al., (2005) por volta de 10.000 tipos de corantes são produzidos e utilizados mundialmente pelo setor industrial. O somatório desse processo gera mais de 7×10^5 toneladas (Pearce et al., 2003). De acordo com Spadaro et al., (1994) processos de tingimento quando inaptos, podem fazer com de 10 a 15% dos corantes utilizados sejam perdidos e encaminhados juntamente com os efluentes. A consequência dessa extensiva utilização de corantes tanto em indústrias têxteis quanto alimentícias e farmacêuticas se dá quando esses efluentes são lançados aos corpos d'água receptores os quais podem vir a alterar a coloração da água comprometendo o sistema aquático.

Altos valores de cor introduzidos em corpos hídricos além de interferir na penetração de radiação solar pode vir a fazer com que a população questione a qualidade da água, mesmo que não haja risco à saúde, não aceitando assim o uso do corpo receptor, seja para captação, tratamento e distribuição de água ou até mesmo para fins recreativos e turísticos.

A presença de elevadas concentrações de corantes em efluentes lançados a corpos hídricos pode vir a causar alterações ecológicas e toxicológicas no meio aquático, uma vez que contaminado por efluentes industriais. De acordo com Dallago et al. (2005) devido à grande estabilidade biológica de corantes utilizados pelas indústrias têxteis, a remoção de cor de seus efluentes é um dos principais entraves ambientais, devido sua baixa degradação em seus tratamentos convencionais.

O corante tartrazina, segundo Campos (2014) é fabricado a partir do alcatrão de carvão, de modo que é utilizado para produção de diversos produtos alimentícios, como sucos em pó, laticínios e licores. O corante é também usado por indústrias farmacêuticas, tendo sido encontrado em medicamentos como dipirona 500 mg e paracetamol (SILVA et al., 2008). O estudo realizado por Balbani et al, (2006) destaca ainda que de 73 medicamentos analisados pelo estudo, 7 continham o corante. Já o estudo de Pollock et al, (1989) analisou 2.204 fórmulas de medicamentos, de modo que o tartrazina foi o quarto corante mais encontrado, estando presente em 124 medicamentos.

Entretanto, segundo Parolin (2011), apesar de bastante utilizado em indústrias de vários segmentos industriais, o corante Tartrazina pode vir a causar reações alérgicas. De acordo com Prado; Godoy (2003), o corante é também ligado a diferentes reações adversas desde urticária até asma. Outro estudo realizado com ratos de laboratório revelou que doses elevadas de tartrazina podem ainda causar danos no estômago, cólon ou bexiga (SASAKI et al., 2002).

Dentre vários métodos para remoção de corantes, os processos oxidativos avançados (POAs) estão entre as tecnologias mais promissoras, devido a sua alta eficiência (CHEN et al., 2008). Segundo Glaze et al., (1987), o termo processo oxidativo avançado refere-se ao processo no qual há a liberação de radicais hidroxila em quantidade suficiente para afetar tratamento da água. Embora refira-se especificamente à liberação de radicais $\bullet\text{OH}$, o processo é dividido em duas etapas: a primeira diz respeito à formação dos radicais oxidantes, em sua maior parte a hidroxila; e a segunda parte, por sua vez, diz respeito às reações desses oxidantes com o contaminante em questão. O radical hidroxila é tido como um poderoso oxidante, e conta ainda com o fato de ser altamente reativo e não seletivo, tal que acaba por atuar de forma rápida sobre a uma grande diversidade de poluentes orgânicos (MUNTER, 2001). Seu uso é considerado promissor principalmente pelo fato de, devido ao seu alto poder de redução de 2,8 V, oxidar vários compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e sais minerais, podendo assim não gerar subprodutos a serem tratados posteriormente, ou ao menos gerar produtos mais biodegradáveis (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

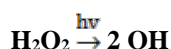
A forma de ataque do radical hidroxila irá depender da estrutura química do contaminante podendo o mecanismo de ação se apresentar prioritariamente de três modos: abstração do átomo de hidrogênio (eq. 1), adição eletrolítica (eq. 2) e transferência de elétrons (eq. 3) (NOGUEIRA et al., 2010). De acordo com Braun; Oliveiros (1997), estas três reações podem ser descritas das seguintes formas:



As tecnologias de oxidação avançada podem ser separadas em fotoquímicas ou não, dependendo da ausência ou presença de radiação ultravioleta. Os sistemas usados podem ainda ser classificados em homogêneos ou heterogêneos. E há autores que os dividem ainda por processos já estabelecidos e processos emergentes. Dentre os POA's mais utilizados destacam-se: fotólise, ozonização, fotocatalise com peróxido de hidrogênio, fotocatalise heterogênea, utilizando principalmente TiO_2 e ZnO como catalisadores, e processos Fenton e foto-Fenton (MELO, 2009).

A oxidação por meio da associação entre radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) vem a ser uma das mais usadas, até mesmo por algumas de suas vantagens quando comparada com outras formas de tratamento: fácil e barata aquisição comercial do agente oxidante, estabilidade térmica, armazenamento prático, e simples produção (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

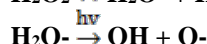
O sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ apresenta duas formas principais de ação: a primeira diz respeito à quebra de ligações geradas em função da excitação causada nas moléculas pelos fótons emitidos; a segunda refere-se à reação dos contaminantes com as hidroxilas provenientes da interação entre UV e H_2O_2 . Conforme Munter (2001), a geração do radical ($\bullet\text{OH}$) pode ocorrer, a primeira instância, de dois modos: para cada molécula de peróxido de hidrogênio que sofrer fotólise, gerando assim duas moléculas de hidroxila (eq. 4); e para cada radical perhidroxila, característico do equilíbrio ácido-base com peróxido de hidrogênio (eq. 5), que por sua vez também sofrer fotólise, nesse caso a um comprimento de onda de 253,7 nm (eq. 6).



equação (4)



equação (5)



equação (6)

Em função da geração do radical hidroxila se dar em apenas uma fase, o processo é considerado homogêneo. A quebra do H_2O_2 apresenta-se dependente do pH da solução, tal que sua taxa aumenta conforme condições mais alcalinas são usadas (LEGRINI et al., 1993).

Já a associação entre ultravioleta com dióxido de titânio (UV/TiO_2) vem a ser uma das mais eficientes e apresenta também uma série de vantagens tais como: ser um catalizador não tóxico, estabilidade química em um amplo intervalo de pH, afeta um largo número de contaminantes, apresenta alta velocidade de reação, custo relativamente baixo, e as lâmpadas UV com espectro necessário são amplamente conhecidas e produzidas em diversos tamanhos (LEGRINI; OLIVEIROS; BRAUN, 1993).

O sistema UV/TiO_2 é considerado uma fotocatalise heterogênea, uma vez que o processo tem a geração de radicais hidroxila em mais de uma fase e se utiliza de catalisadores semicondutores sensíveis à luz solar ou artificial. O dióxido de titânio, uma vez que exposto à luz ultravioleta, tem seus elétrons promovidos da camada de valência para a camada de condução (eq. 7), gerando pares elétrons–vacância ($e^- - h^+$), os quais são nada menos que sítios oxidantes e redutores do semicondutor (MOTA, 2010).



equação (7)

A partir de então, segundo Legrini et al. (1993), o processo segue dois caminhos diferentes: transferência de elétrons do substrato adsorvido (eq. 8) e/ou transferência de elétrons do solvente adsorvido, seja este água ou hidroxila (eq. 9 e 10, respectivamente), o que em termos de oxidação do contaminante é o caminho preferencial a ser tomado, uma vez que gera radicais hidroxila.



equação (8)

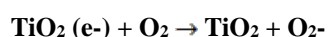


equação (9)



equação (10)

Já com relação ao sítio oxidante do semicondutor, o mesmo tende a reagir com oxigênio dissolvido, presente nos processos oxidativos ou adicionado à solução, o qual irá atuar como aceptor de elétrons formando íon superóxido (eq. 11) e este por sua vez irá desencadear uma série de reações gerando peróxido de hidrogênio ou ânion peróxido. Outra via de ação do sítio oxidante é a reação com o peróxido de hidrogênio (eq. 12), seja este presente ou adicionado à reação, na qual já foi demonstrado o aumento do nível de degradação do substrato por gerar mais radicais hidroxila (LEGRINI et al., 1993).



equação (11)



equação (12)

Devido à insolubilidade do dióxido de titânio em água e sua relativa grande área superficial, ressalta-se a importância de se estudar a adsorção do poluente em questão sobre o catalisador. Segundo Paz (2012), grandes quantidades de substratos adsorvidos podem vir a prejudicar o processo, pois o substrato pode vir competir com o radical OH^\bullet adsorvido pelo sítio do catalisador, prejudicando a geração de radicais hidroxila. A adsorção de poluentes sobre partículas de TiO_2 é comumente verificada pelos pesquisadores (ISECKE, 2015; GUPTA et al., 2011; TANAKA et al., 2000; SANTOS et al., 2015), devido a que se constitui em uma interferência na avaliação da eficiência do catalisador.

Adsorção pode ser definida como um processo de transferência de massa, onde uma substância presente em um fluido passa a ser transferida e acumulada na interface de outra substância. A substância adsorvida passa de

soluto a adsorbato e a substância que recebe esse acúmulo é então chamada de adsorvente. A adsorção pode ser dividida em física ou química. A física é causada principalmente pelas forças de van der Waals, trata-se de um processo reversível e pode formar várias camadas de adsorbato. Já a ligação química é causada por ligações covalentes, é irreversível e forma apenas uma camada (SCHNEIDER, 2008).

A uma temperatura constante o fenômeno pode ser descrito por equações, as quais são graficamente representadas pelo que chama-se de isotermas de adsorção, sendo assim relações entre a quantidade de substrato adsorvido e a concentração da solução em equilíbrio. Dentre as isotermas mais usadas para estudos de adsorção, encontra-se a isoterma de Langmuir, a qual segundo Linhares et al., (2008) se torna interessante por fornecer a capacidade máxima de adsorção e expressar a energia de ligação entre adsorbato e adsorvente. A isoterma de Langmuir assume que as forças de ligação seguem parâmetros químicos, formando assim uma única camada de ligação. Segundo Kundu, Gupta (2006) equação que descreve a isoterma (eq. 13) é detalhada a seguir junto com a linearização (eq. 14) de sua equação, utilizada para análise de dados.

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{equação (13)}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{K_L q_0 C_e} \quad \text{equação (14)}$$

O estudo realizado por Gupta et al., (2011), utilizando a isoterma de Langmuir, demonstrou não haver uma forte competição entre o solvente e o corante tartrazina pelo sítio oxidante do dióxido de titânio. Do mesmo modo Tanaka et al., (2000) demonstraram que apenas extremamente pequenas quantidades de tartrazina, menos de 3 mg.g⁻¹, eram adsorvidas em TiO₂ com solução de 10-4 mol.L⁻¹ de corante. Outro estudo realizado por Santos et al., (2015) relatou haver um rápido equilíbrio de adsorção/dessorção obtendo valores de adsorção do corante sobre dióxido de titânio inferiores a 3%, quando a amostra em equilíbrio, sendo que para tal estudo foi utilizada a concentração de 50 mg.L⁻¹ do corante.

Vários estudos já foram realizados analisando o uso de processos de oxidação avançados para a descolorização de efluentes, embora ainda haja avanços a serem realizados em busca de melhor eficiência. Sobretudo, esses processos podem ser usados em vários segmentos industriais para a remoção de cor e degradação de corantes. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o processo de degradação do corante tartrazina por fotocatalise, utilizando-se peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio como catalisadores, bem como averiguar o efeito da concentração do peróxido, da presença de oxigênio para o dióxido de titânio, da adsorção do corante sobre o dióxido, e determinar suas específicas ordens e cinéticas de reação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Goiás – UFG, na Escola de Engenharia Civil durante o segundo semestre de 2015. Para tal, foram utilizados equipamentos do Laboratório de Efluentes e do Laboratório de Saneamento.

REATOR FOTOCATALÍTICO

Para a realização dos experimentos foi montado um reator constituído por um tubo PVC com diâmetro de 100 mm, e fechado em suas extremidades. Contava com duas lâmpadas tubulares (Luxor) de 15W de potência, de baixa pressão com pico de emissão de 253,7 nm, como fonte de radiação ultravioleta, próximas ao eixo central, tendo cada uma 48 cm de comprimento. As lâmpadas foram conectadas a um reator eletrônico bivolt tubular 2x20W. O reator contava com um volume útil de 3,3 L. Nas laterais do reator foram utilizados espigões para conectar mangueiras a fim de introduzir a vazão afluyente e retirar o efluente. De forma a manter o escoamento foi utilizada uma bomba submersível modelo RS-Elétrical RS-701, com vazão de 230 L.h⁻¹. A bomba foi mantida no recipiente de recirculação usado também para retirada de amostras para análise. Para a injeção de oxigênio foi utilizado um compressor de ar SF-312 BOYU com fluxo de 2 L.min⁻¹, sendo mantido dentro do reservatório de recirculação. O sistema montado pode ser observado na Figura 1. O modelo do reator foi baseado no estudo realizado por Isecke (2015).

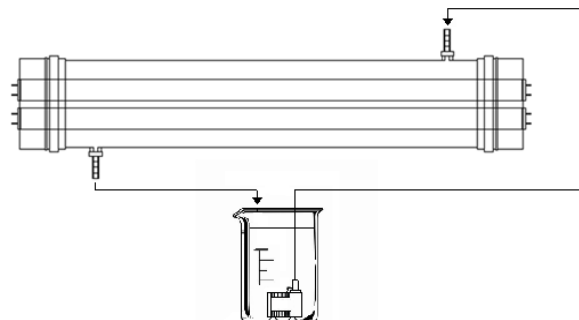


Figura 1: Representação esquemática do fluxo do reator.

REAGENTES

O corante usado nos experimentos foi o Amarelo 5 Tartrazina (Figura 2), usado na fabricação de comprimidos pelas indústrias farmacêuticas. O corante tartrazina é também conhecido como EC102, C.I. 19140, ou FD&C Yellow 5, e trata-se de um corante do tipo azo com tonalidade amarelo limão bastante usado em segmentos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos e têxteis (OANCEA; MELTZER, 2013).

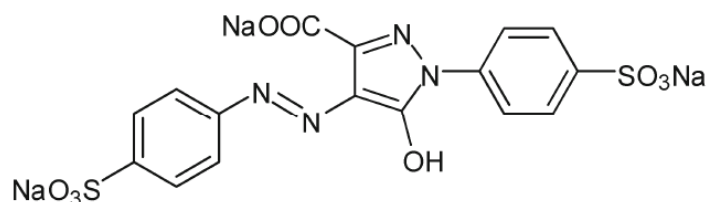


Figura 2: Estrutura molecular do tartrazina (OANCEA; MELTZER, 2013).

Segundo Freitas (2012), a tartrazina apresenta Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 7,5 mg.kg⁻¹. O corante possui fórmula química C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂, massa molar 534,35781 g.mol⁻¹, solubilidade em água a 25°C de 20 g/100mL, 18 g/100mL em glicerina, 7 g/100mL em propileno, e 0,1 g/100 mL em etanol. Devido a sua alta solubilidade, a solução pode ser analisada por espectrofotometria de tal modo que em solução aquosa, apresenta absorvância máxima próxima ao comprimento de onda de 426 nm (DIRETIVA 95/45/CE, 1995).

Com relação aos catalisadores adotados, foi utilizado peróxido de hidrogênio na concentração desejada, comprado na BC Labor. Já o dióxido de titânio utilizado foi o TiO₂ PC 105 com uma área superficial média de 90 m².g⁻¹, forma cristalina anatase e grau de pureza 95%, segundo dados do fabricante.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O reator foi operado em bateladas, de tal modo que antes de cada corrida foi realizada a limpeza do sistema com água destilada a fim de remover qualquer substância remanescente que pudesse interferir nos resultados. O processo de fotocatalise foi dividido em quatro fases (Tabela 1) de acordo com o objetivo de se analisar a eficiência do sistema por parte de cada catalisador e avaliando-se ainda a presença ou não de oxigênio no sistema com dióxido de titânio.

Tabela 1: Fases de operação do reator.

Fase 1	UV	Fase 3	UV/TiO ₂
Fase 2	UV/H ₂ O ₂	Fase 4	UV/TiO ₂ /O ₂

Para a realização das corridas do reator fotocatalítico, com o intuito de se analisar diferentes condições de operação, foram predeterminadas soluções com faixas de concentração do corante tartrazina e concentração

dos catalizadores TiO_2 e H_2O_2 . O procedimento adotado foi determinado com base em estudos previamente realizados por Gupta et al., (2011); Oancea; Meltzer (2013); Urzedo (2008).

Para todas as análises a concentração do corante a ser degradado foi estabelecida em 30 mg.L^{-1} , baseado no estudo realizado por Urzedo (2008). As soluções, com 4 L de volume, foram sempre preparadas no dia de utilização do reator e da realização da análise. Medições de pH foram realizadas utilizando um Medidor de bancada pHep+ Hanna. Uma vez que efluente sintético se encontrava preparado, no recipiente externo ligado ao reator, eram introduzidos os catalisadores dióxido de titânio com concentração de 180 mg.L^{-1} e/ou peróxido de hidrogênio com concentração de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. Foi aguardado um período de 10 minutos antes de se iniciar cada experimento a fim de que os catalisadores se encontrassem dispersos no reator e a fim de evitar interferência de um possível efeito de adsorção do corante sobre o dióxido de titânio. Os experimentos foram conduzidos mantendo-se a temperatura ambiente em 25°C .

Amostras de 10 mL foram retiradas durante as corridas e acondicionadas em tubos de ensaio de 10 mL. Para tal procedimento foi respeitado um intervalo de 15 minutos entre cada amostra. A cada retirada de amostra o pH foi medido. Uma vez que passado o período de 2 horas, as soluções, as quais continham dióxido de titânio, foram filtradas em microfibras de vidro com grau de retenção de $0,80 \mu\text{m}$ a $8 \mu\text{m}$ de poro para a remoção do catalisador remanescente.

Com o intuito de se averiguar a retenção do dióxido de titânio pela microfibras de vidro, foi realizada a leitura de amostras antes da adição do catalisador e depois da adição do catalisador, no tempo inicial da corrida do reator. Foram obtidos valores iguais de absorvância, comprovando a eficiência da membrana para remoção do catalisador e não interferência da membrana em uma possível retenção do corante dissolvido.

As soluções obtidas foram examinadas em espectrofotômetro Hach DR 5000, com o comprimento de onda de 428 nm , sendo este estabelecido por meio do resultado da varredura realizada em parte da região do UV/Visível (300 a 500 nm), do corante tartrazina.

Para leitura das amostras, inicialmente foi preparada uma solução de 30 mg.L^{-1} do corante tartrazina na qual foi realizada uma varredura em um espectrofotômetro Hach DR 5000 em parte região do espectro do UV-visível (300 a 500 nm), tal que o comprimento de onda máximo de absorção (428 nm) atingido pode ser observado no Figura 6. Para todas as leituras deste trabalho, foi utilizado esse comprimento de onda.

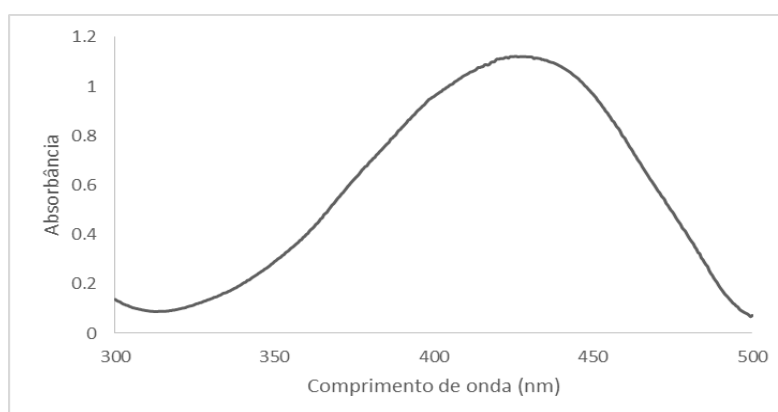


Figura 3: Varredura no UV/Vis da solução de tartrazina 30 mg.L^{-1} . Gráfico: absorvância x comprimento de onda (nm).

Para o estudo da cinética das reações e da adsorção, foi necessário a construção de uma curva de calibração. Com base neste comprimento de onda de máxima absorção e em nove soluções preparadas em diferentes concentrações, foi construída uma curva de calibração com valores de concentração dentro da faixa de valores esperados no estudo ($0,1$; $0,25$; $0,5$; 1 ; $2,5$; 5 ; 10 ; 15 ; 30 mg.L^{-1}).

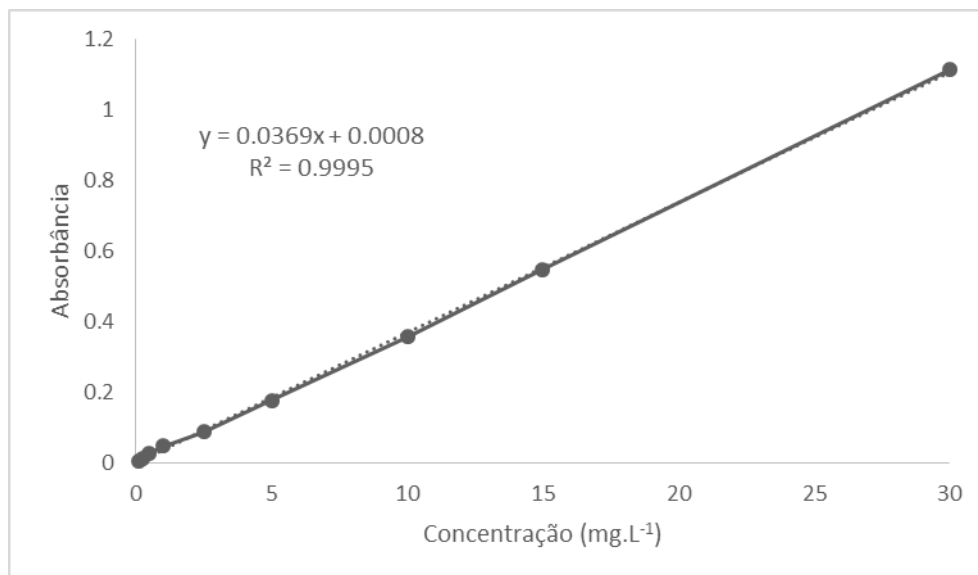


Figura 4: Curva de calibração das soluções com corante tartrazina. Gráfico: absorbância x concentração (mg.L⁻¹).

ESTUDO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES

O estudo da cinética das reações foi realizado pelo método diferencial, o qual se baseia na análise gráfica da seguinte equação de velocidade geral (eq. 15):

$$\frac{-dC}{dt} = -k[C]^n \quad \text{equação (15)}$$

onde, C é concentração, t é tempo, k é a constante cinética, e n é a ordem da reação. A partir de então, introduz-se logaritmos naturais em cada lado (eq. 16) da equação de modo com que a equação final (eq. 17) se apresente graficamente como a equação de uma reta (eq. 18).

$$\ln\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \ln(-k[C]^n) = \ln k + \ln[C]^n \quad \text{equação (16)}$$

$$\ln\left(\frac{-dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln[C] \quad \text{equação (17)}$$

$$y = y_0 + mx \quad \text{equação (18)}$$

Deste modo é possível construir o gráfico de uma reta onde: $y = \ln\left(\frac{-dC}{dt}\right)$; $y_0 = \ln k$; $m = n$; $x = \ln[C]$. A partir de então foi aplicada a função inversa de logaritmo normal sobre y_0 para a obtenção da constante cinética da reação.

TESTE DE ADSORÇÃO DA TARTRAZINA SOBRE O DIÓXIDO DE TITÂNIO

Para o teste de adsorção foram utilizadas soluções de 1 L com concentrações de 10; 15; 22,5; 30; e 40 mg.L⁻¹ do corante tartrazina. As soluções foram preparadas cada qual em um balão volumétrico e transferida para um erlenmeyer, o qual teve sua superfície envolvida por papel alumínio para impedir a interferência de luz no processo. O recipiente foi então colocado sobre agitação de 100 rpm até atingir o ponto de equilíbrio. Foi utilizado o agitador magnético TE-089 Tecnal. Para garantir a não recombinação do dióxido de titânio, oxigênio foi injetado de modo contínuo durante o processo. O equilíbrio das soluções foi considerado estabelecido a partir do momento em que quantidade de adsorbato adsorvida se igualou a quantidade dessorvida, de modo que a partir de então a concentração da amostra se encontrava constante. Durante o processo, alíquotas foram retiradas, filtradas em microfibras de vidro com grau de retenção de 0,80 µm a 8 µm e então examinadas em espectrofotômetro Hach DR 5000, com o comprimento de onda da tartrazina de 428

nm. Para conversão dos valores de absorção em concentração foi utilizada a curva de calibração ilustrada na Figura 8.

A determinação da quantidade de corante adsorvido q (mg.g^{-1}) foi realizada pela seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad \text{equação (19)}$$

onde, C_0 é concentração inicial ($t = 0$), C é a concentração em diferentes tempos ($t = 5-120$ min), V é o volume da solução e M é a massa de agente adsorvente utilizada. Os valores encontrados foram manuseados para se adequarem à isoterma de Langmuir, com a qual pôde ser observado o comportamento do processo de adsorção do corante sobre o dióxido de titânio. O teste de adsorção aqui descrito foi baseado no estudo realizado com outros corantes por Paz (2012).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para efeito de conhecimento, o pH de todas as amostras analisadas foi mantido conforme o preparo da solução, estando assim entre o intervalo de 6,9 a 7,6. Apesar de terem sido coletados, os dados de pH não foram utilizados em função de não ter sido realizado um estudo sobre o efeito do mesmo sobre a degradação do corante.

FOTÓLISE

A primeira fase do processo foi testar a degradação do corante apenas por fotólise, sem contato algum com nenhum dos dois catalisadores, o que pode ser observado na Figura 8. Observa-se que houve um descoramento de 72% da solução dentro do período de duas horas. O valor apresentado foi de certo modo acima do esperado de acordo com as revisões bibliográficas estudadas (OANCEA; MELTZER, 2013; GUPTA et al., 2011). Tal fato, primeiramente, deve-se ao diferente modelo de reator utilizado, no qual o efluente fica em maior contato possível com a fonte de radiação UV, enquanto outros reatores estudados utilizam as lâmpadas em até 10 cm de distância do efluente. Do mesmo modo, alguns reatores analisados eram ainda operados em fluxo contínuo.

Outro possível fator deve-se a possibilidade da aderência de partículas dióxido de titânio a lâmpada, de modo com que não seja possível limpar o reator por meio bombeamento de água destilada. Tal possibilidade é levantada pelo fato de outros reatores testados anteriores a este trabalho, com mesmo modelo, porém com lâmpadas diferentes, uma vez que desmontados, apresentarem a superfície da lâmpada levemente esbranquiçada por partículas de dióxido de titânio.

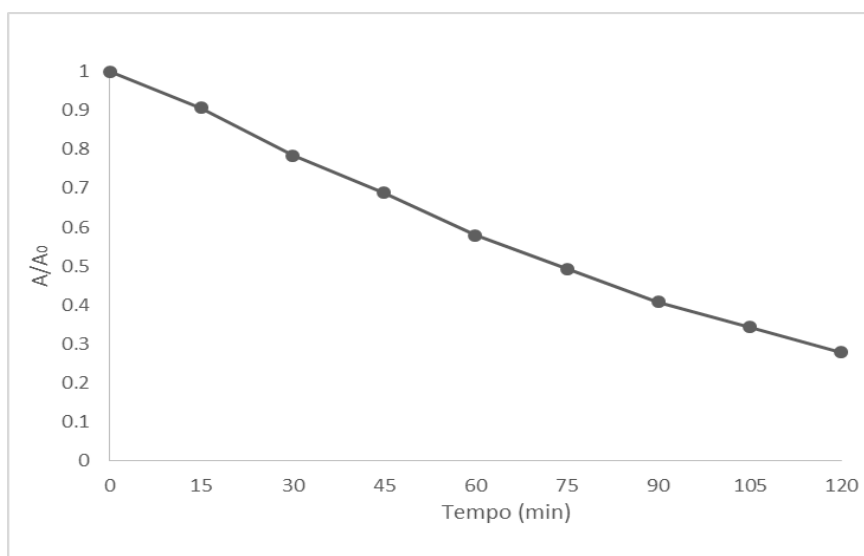


Figura 5: Degradação da tartrazina por fotólise, onde A_0 é a absorbância da tartrazina em $t = 0$ minutos; A é a absorbância da tartrazina em diferentes tempos de irradiação ($t = 15-120$ minutos).
Gráfico: A/A_0 x Tempo (min).

FOTOCATALÍSE COM H_2O_2 /UV

A segunda fase do processo consistiu em testar o efeito do H_2O_2 junto a irradiação UV. Observa-se que foram estudadas diferentes concentrações do catalisador de tal modo que o primeiro valor analisado foi de 30 mmol.L⁻¹, equivalente a 1,023 g.L⁻¹ de H_2O_2 , com base no estudo de Marmitt; Pirotta (2010).

A fim de se averiguar a interferência da concentração dos catalisadores nas reações, foram realizadas corridas no reator variando-se as concentração do H_2O_2 . Foram estudadas, conforme observado na Figura 6, diferentes concentrações de H_2O_2 : 1,023 g.L⁻¹(●), 76,57 mg.L⁻¹ (▲); 38,28 mg.L⁻¹ (◆); 3,828 mg.L⁻¹ (■). Respectivamente, as três últimas concentrações testadas foram escolhidas com base no estudo de Oancea e Meltzer (2013), as quais foram baseadas em razão da concentração do corante tartrazina para concentração do peróxido utilizando-se, respectivamente, razões de 1:40, 1:20, 1:2, sendo a razão determinada mediante os valores em mol.L⁻¹.

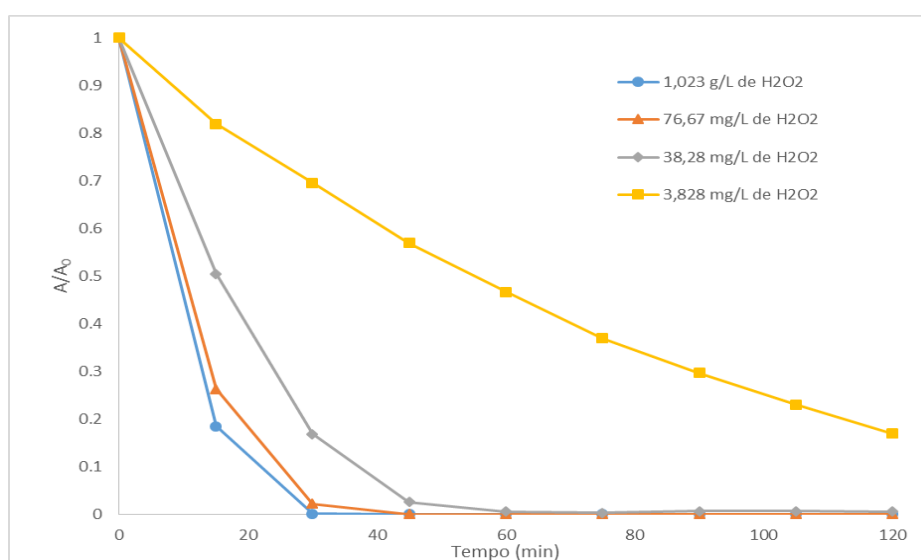


Figura 6: Efeito de diferentes concentrações de H_2O_2 na degradação da tartrazina por fotocatalise homogênea.

Respectivamente, com relação as concentrações apresentadas no gráfico, para o período final de duas horas, obteve-se remoções de cor de 100, 100, 99, 83%. A partir de então observa-se que para um mínimo acréscimo de 3,82 mg de peróxido já elevou 11% a remoção com a relação à fotólise. Tal fato deve-se à liberação de radicais hidroxila por parte da quebra do peróxido de hidrogênio. Nota-se também que conforme o aumento da concentração do catalizador obteve-se maiores remoções de cor em curtos intervalos de tempo. Entretanto ressalta-se que concentrações acima de da razão de 1:40 avaliada se mostraram desnecessárias por se manter a mesma remoção, porém utilizando-se mais peróxido de hidrogênio.

FOTOCATÁLISE COM TiO_2/UV E $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$

Já a terceira e quarta fase do processo consistiu em testar o efeito do TiO_2 , utilizado em uma concentração de 180 mg.L^{-1} , conforme o estudo de Gupta et al., (2011), junto a irradiação UV (Figura 7), sendo neste sistema realizada ou não a injeção de oxigênio. Nota-se que para o período final de duas horas, na ausência de oxigênio ocorreu uma redução de 74% da cor. Tal valor encontra-se abaixo do esperado, se comparado com valores adquiridos na fotólise e fotocatalise com peróxido. O fato pode ser explicado pela interferência, por parte da suspensão de partículas devido à alta concentração do catalisador, na passagem de luz UV e também pela recombinação do dióxido de titânio perdendo seus pares elétrons–vacância, adquiridos quando expostos à radiação UV, o que ocorre devido à ausência de aceptores de elétrons. Já após a injeção de oxigênio, a degradação do corante subiu para 82 %, o que, segundo Galindo et al., (2000) deve-se ao fato de o oxigênio evitar a recombinação do elétron com a lacuna, reagindo assim com o sítio oxidante do dióxido de titânio, e deste modo impedindo a recombinação do dióxido de titânio a seu estado inicial. A partir de então o dióxido de titânio foi capaz gerar radicais hidroxila suficiente para aumentar a degradação em 10% com relação à fotólise.

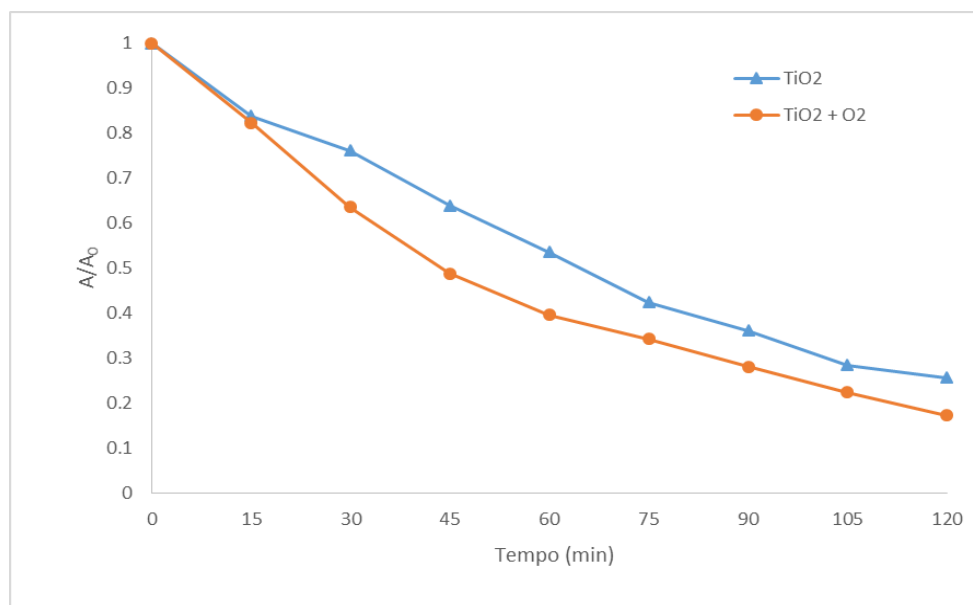


Figura 7: Degradação da tartrazina por fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 , sem injeção de O_2 (▲) e com injeção de O_2 (●). Gráfico: A/A_0 x Tempo (min).

EFEITO DA ADSORÇÃO DO TARTRAZINA SOBRE O TiO_2

O estudo de equilíbrio da adsorção do corante sobre o catalisador demonstrou, conforme a Figura 8, a adsorção ocorrer mais intensamente nos 30 primeiros minutos a partir de quando o processo tende a se estabilizar, alcançando equilíbrio no intervalo de tempo próximo de 2 a 3 horas de agitação.

Considerando que foi respeitado um intervalo apenas de 10 minutos para a realização das corridas do reator, foi estimado a possível interferência máxima da adsorção sobre a leitura do processo de fotocatalise. Para isso foi calculada a diferença entre a concentração com 10 minutos de agitação e a concentração quando em

equilíbrio. Para a concentração 30 mg.L^{-1} a diferença entre os valores foi de apenas 0,3%, sendo esta uma pequena margem de erro a ser considerada nas leituras. Caso a concentração inicial adotada fosse de 10 mg.L^{-1} , a margem de erro poderia chegar em até 5,6%.

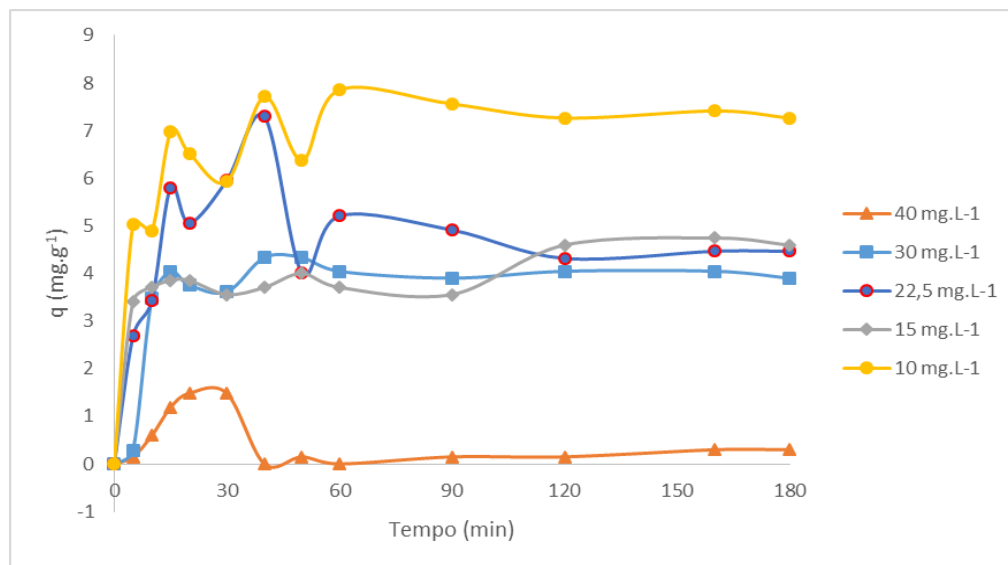


Figura 8: Cinética de adsorção

A isoterma preparada com as cinco concentrações diferentes pode ser observada a Figura 9. Com base no estudo de Falone e Vieira (2004), nota-se que o processo de adsorção apresenta isoterma do tipo L, uma vez que a curvatura inicial é voltada para baixo, o que decorre de uma diminuição da disponibilidade dos sítios do agente adsorvente conforme a concentração da solução é aumentada, o que explica a menor margem de erro quando é usada uma concentração inicial de 30 mg.L^{-1} ao invés de 10 mg.L^{-1} . Este fenômeno acontece quando as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente ou quando não há forte competição entre o soluto e solvente. Deste modo o processo de adsorção não apresenta forte interferência no processo de fotocatalise analisado.

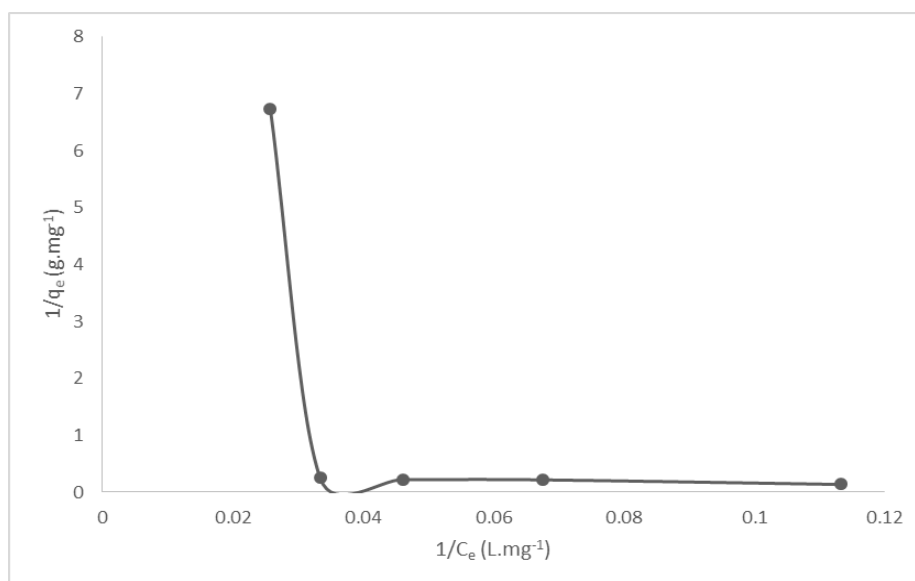


Figura 9: Isoterma de adsorção tartrazina sobre o TiO2

CINÉTICA DAS REAÇÕES

Com base na Tabela 3, o estudo de cinética das reações realizado, apesar de ter apresentado fatores de correlação não muito desejáveis, apresentou resultados próximos às referências estudadas (OANCEA; MELTZER, 2013; GUPTA et al., 2011). A fotólise teve sua ordem de reação entre 0 e 1. Para a fotocatalise com peróxido de hidrogênio e com dióxido de titânio, valores de ordem de reação próximos a 1, sendo assim caracterizadas com reações de pseudo-primeira ordem, uma vez que são reações de primeira ordem mas apresentam comportamento de segunda ordem. Nota-se ainda o aumento da constante cinética da fase 3 para a fase 4, justificando assim o aumento da eficiência apresentada pela injeção de oxigênio. Destaca-se que para a fase 2 foi utilizado o experimento com concentração de 38,28 mg.L⁻¹, a qual se apresentou melhor fator de correlação.

Tabela 2: Constante cinética e ordem de reação para cada fase de operação do reator.

Experimento	Equação da reta	Constante K (min ⁻¹)	Ordem da reação (n)	Fator de correlação (r ²)
Fase 1 (UV)	$y = 0,4129x - 2,9097$	0,0540	0,4129	0,7944
Fase 2 (UV/H ₂ O ₂)	$y = 0,9929x - 2,6965$	0,0674	0,9929	0,8592
Fase 3 (UV/TiO ₂)	$y = 0,9798x - 4,4642$	0,0115	0,9798	0,8344
Fase 4 (UV/TiO ₂ /O ₂)	$y = 0,8765x - 3,9488$	0,0588	0,8765	0,8925

Interessante ainda observar que quando o mesmo estudo foi realizado apenas nas concentrações utilizadas na fase 3 houve aumento significativo da constante cinética conforme se aumentou a concentração do peróxido de hidrogênio, especificando o porquê do destacado aumento da eficiência do processo de degradação.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, o reator analisado, operado sempre em períodos de duas horas, se mostrou eficiente para a remoção de cor e degradação do corante. O reator operado com fotólise alcançou degradação de 72%. Os processos fotocatalíticos com peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio se mostraram bem mais eficientes para o objetivo proposto. Utilizando UV/H₂O₂ com concentrações superiores a 76 mg.L⁻¹ o reator alcançou 100% de descolorimento. Já para o processo UV/TiO₂, na presença de um aceptor de elétrons, foi alcançada uma remoção de cor de 82%. Destaca-se também o aumento da eficiência do processo de degradação conforme o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio. Para a reação de fotólise foi determinada ordem reação igual a 0, tal que ambos os processos de fotocatalise, com peróxido de hidrogênio ou dióxido de titânio, foram determinados como reações de pseudo-primeira ordem. Já o teste de adsorção, mostrou não haver forte competição entre o solvente, água, e o corante pelo semicondutor, podendo ter interferido no resultado apenas em até 0,3%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALBANI, A. P. S.; STELZER, L. B.; MONTOVANI, J. C. Excipientes de medicamentos e as informações da bula. *Rev. Bras. Otorrinolaringol*, São Paulo, v. 72, n. 3, p. 400-406, 2006.
- BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to evaluate photochemical methods for water treatment. *Wat. Sci. Tech*, v. 35, n. 4, p. 17-23, 1997.
- CAMPOS, P. R. P. **Desenvolvimento e validação de um método de quantificação de corantes em amostras de suco artificial em pó**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

4. CHEN, C. C.; LU, C. S.; FAN, H. J.; CHUNG, W. H.; JAN, J. L.; LIN, H. D.; Lin, W. Y. Photocatalyzed N-de-ethylation and degradation of Brilliant Green in TiO₂ dispersions under UV irradiation. **Desalination**, v. 219, p. 89–100, 2008.
5. DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
6. DIRETIVA 95/45/CE do parlamento Europeu e do Conselho de 26 de Julho de 1995. **Diário Oficial das Comunidades Europeias**, p. 1, L 226 de 22 de setembro de 1995.
7. FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetral em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.
8. FREITAS, A. S. Tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, p. 65-72, 2012.
9. GLAZE, W.H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v 9, p. 335-352, 1987.
10. GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 5, p. 1062-1067, 2011.
11. ISECKE, B. G. **Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatalise heterogênea e radiação UV**. 2015. 87 f. Dissertação (mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.
12. KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherms models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 93-106, 2006.
13. LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
14. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
15. MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
16. MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.
17. OANCEA, P.; MELTZER, V. Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution. **Chemical Papers**, v. 68, n. 1, p. 105-111, 2013.
18. PAROLIN, F. **Estudo, otimização e aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado H₂O₂ na degradação da tartrazina**. 2011. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
19. PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Centro de Tecnologia, Unidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
20. PEARCE, C.I.; LLOYD, J.R.; GUTHRIE, J.T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v.58, p.179-196, 2003.
21. POLLOCK, I.; YOUNG, E.; STONEHAM, M.; SLATER, N.; WILKINSON, J. D.; WARNER, J. O. Survey of colourings and preservatives in drugs. **BMJ : British Medical Journal**, v. 299(6700), p. 649–651, 1989.
22. PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.
23. SANTOS, L. M.; AMORIM, K. P.; ANDRADE, L. S.; BATISTA, P. S.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo , v. 26, n. 9, p. 1817-1823, 2015.
24. SASAKI, Y. F.; KAWAGUCHI, S.; KAMAYA, A.; OHSHITA, M.; KABASAWA, K.; IWAMA, K.; TANIGUCHI, K.; TSUDA, S. The comet with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. **Mutation Research**, v. 519, p. 103-19, 2002.



25. SILVA, A. V. A.; FONSECA, S. G. C.; ARRAIS, P. S. D.; FRANCELINO, R. V. Presença de excipientes com potencial para indução de reações adversas em medicamentos comercializados no Brasil. *Rev. Bras. Cienc. Farm.*, São Paulo, v. 44, n. 3, p. 397-405, 2008.
26. SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
27. SPADARO, J. T.; GOLD, M. H; RENGANTHA, V. Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 58, n. 8, p. 2397-2401, 1992.
28. TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.
29. URZEDO, A. P. F. M. **Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray**. 2008. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.