

II-215 - DEGRADAÇÃO AVANÇADA DO CORANTE AZUL DE METILENO SEGUNDO PROCESSOS OXIDATIVOS UV, UV/H₂O₂ E UV/H₂O₂/TiO₂

Julie Anne Holanda Azevedo⁽¹⁾

Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

Mira Raya Paula de Lima

Graduada em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestranda em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal do Ceará.

Ana Alice de Fátima Nunes Torres

Graduada em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará.

Kelly de Araújo Rodrigues

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Maranhão. Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Hidráulica e Saneamento Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora do Instituto Federal do Ceará (IFCE).

Rinaldo dos Santos Araújo

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará. Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Fortaleza.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Treze de Maio, 2081 - Benfica - Fortaleza - CE - CEP: 60040-531 - Brasil - Tel: (85) 3307-3611 - e-mail: julie.cefetce@yahoo.com.br

RESUMO

O descarte de efluentes em corpos hídricos por indústrias têxteis é objeto de estudo de muitos cientistas, uma vez que as moléculas corantes usadas nos processos de tingimento possuem estruturas complexas e são, na sua maioria, carcinogênicas. Muitos métodos são empregados no tratamento destes efluentes, porém alguns apresentam baixa eficiência, tornando-os economicamente inviáveis. A fotocatalise combinada ao uso de materiais nanoestruturados surge como uma alternativa ao tratamento das águas residuárias têxteis, possibilitando a mineralização de moléculas corantes, as quais são convertidas em moléculas mais simples, como água e gás carbônico. Este trabalho apresenta uma comparação entre os processos avançados de fotocatalise homogênea (UV e UV/H₂O₂) e heterogênea (UV/H₂O₂/TiO₂) na degradação do corante azul de metileno em meio aquoso e a temperatura ambiente (27 °C). Os resultados obtidos mostraram a seguinte ordem de degradação %: UV/0,50 mmol/L H₂O₂ (90,5%) > UV/0,30 mmol/L H₂O₂ (85,3%) > UV/0,25 mmol/L H₂O₂ (83,3%) > UV/0,30 mmol/L H₂O₂/ 50 mg TiO₂ (72,1%) > UV/0,25 mmol/L H₂O₂/ 50 mg TiO₂ (66,4%) > UV/0,50 mmol/L H₂O₂/ 50 mg TiO₂ (56,4%) > UV (11,1%).

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos Avançados, Fotocatalise, TiO₂, Azul de Metileno.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil utiliza uma elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias com altas cargas de surfactantes, sais dissolvidos, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente na forma de moléculas corantes complexas, o que gera sérios problemas ambientais (SALGADO et al., 2008).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa no tratamento das águas residuárias, no qual os compostos contaminantes não são apenas transferidos de fase, mas degradados em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial poluente inferior) através de reações, que envolvem espécies intermediárias fortemente oxidantes, os chamados radicais hidroxilos (•OH) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais •OH são gerados com ou sem participação da irradiação ultravioleta e uma fase catalítica sólida. Entre os principais processos oxidativos citam-se aqueles que envolvem o uso do ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, reação Fenton

ou foto-Fenton, eletrocatalise e fotocatalise heterogênea sobre semicondutores metálicos como o óxido de zinco, o óxido de alumínio, o dióxido de titânio, etc.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de degradação a temperatura ambiente (27 °C) do corante azul de metileno via processos oxidativos em fase homogênea (UV e UV/H₂O₂) e heterogênea (UV/H₂O₂/TiO₂).

MATERIAIS E MÉTODOS

No processo fotolítico (UV) utilizou-se como fonte de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda λ de 200 a 280 nm) inserida no interior de um reator cilíndrico em vidro, recoberto com papel laminado, com volume reacional útil de 200 mL. A intensidade luminosa resultante foi de aproximadamente 17,7 mW/cm². Peróxido de hidrogênio 30% foi usado como fonte de radicais hidroxilas (•OH) no processo fotoquímico (UV/ H₂O₂) em concentrações de 0,25 mmol/L, 0,30 mmol/L e 0,5 mmol/L.

Em fase heterogênea utilizou-se para as mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio e intensidade luminosa (I_0) e 50 mg de catalisador TiO₂, o qual foi mantido em suspensão no meio reacional. Os estudos foram conduzidos à temperatura ambiente (27 °C) em meio aquoso contendo o corante azul de metileno a uma concentração de 20 mg/L.

O acompanhamento da cinética reacional foi feito coletando-se alíquotas nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos, seguido de análise por espectrofotometria de absorção molecular a 660 nm, comprimento máximo de absorção do corante.

A descrição cinética da degradação da solução aquosa de azul de metileno foi realizada a partir do modelo não-linear de pseudo-primeira ordem descrito por Chan e Chu (2003), conforme a equação 1:

$$\frac{C_i}{C_o} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma \cdot i} \quad \text{equação (1)}$$

Onde: C_i é a concentração do produto remanescente no sistema após um tempo reacional t (min) e C_o é a concentração inicial do poluente orgânico. Os parâmetros ρ e σ são constantes experimentais relacionadas à cinética reacional $1/\rho$ (min⁻¹) e à capacidade de oxidação $1/\sigma$ (adimensional) das moléculas orgânicas em estudo, respectivamente.

RESULTADOS OBTIDOS

As eficiências de degradação/descoloração do corante azul de metileno para os processos oxidativos avançados empregados estão apresentadas na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Degradação avançada do corante azul de metileno a 27 °C. $C_o = 20$ mg/L, $I_0 = 17,7$ mW/cm².

Processo	Descoloração
Fotólise direta (UV)	11,1 %
Fotoquímico (UV/0,25 mmol/L H ₂ O ₂)	83,3%
Fotoquímico (UV/0,30 mmol/L H ₂ O ₂)	85,3%
Fotoquímico (UV/0,50 mmol/L H ₂ O ₂)	90,5%
Fotocatalítico (UV/0,25 mmol/L H ₂ O ₂ /50 mg TiO ₂)	66,4%
Fotocatalítico (UV/0,30 mmol/L H ₂ O ₂ /50 mg TiO ₂)	72,1%
Fotocatalítico (UV/0,50 mmol/L H ₂ O ₂ / 50 mg TiO ₂)	56,4%

De acordo com a Tabela 1, o processo fotoquímico com 0,50 mmol/L apresentou maior eficiência na degradação/descoloração do corante azul de metileno, com desempenho cerca de 8 vezes superior que o processo de fotólise direta (UV). Por outro lado, nos processos heterogêneos com TiO₂ houve redução na

eficiência de degradação do corante com aumento da concentração de peróxido, o que pode ser atribuído às reações secundárias entre o peróxido e o óxido de titânio que diminuem a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ no meio.

Os perfis cinéticos da degradação do corante a temperatura ambiente (27°C) segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu estão apresentados nas Figuras 1 e 2 a seguir.

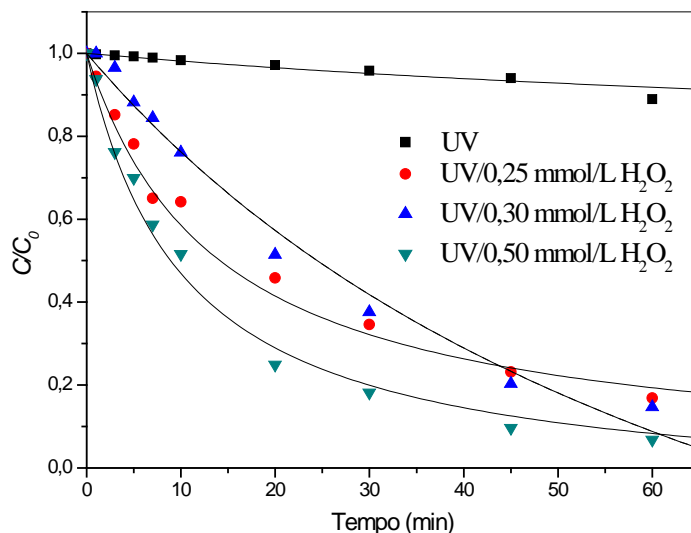


Figura 1: Cinética de degradação/descoloração do corante azul de metileno via processos oxidativos avançados homogêneos: fotolítico (UV) e fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $I_o = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

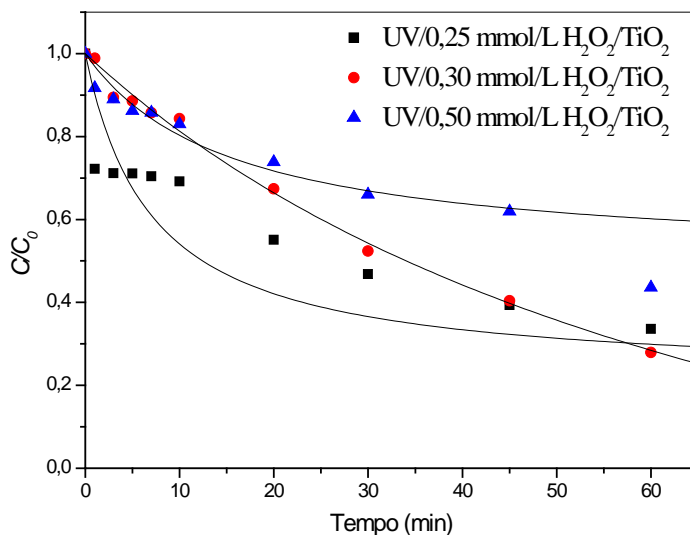


Figura 2: Cinética de degradação/descoloração do corante azul de metileno via processos oxidativos avançados de fotocatalise heterogênea. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $I_o = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

A Tabela 2 apresenta os resultados da modelagem cinética segundo os estudos de oxidação avançada realizados.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da modelagem de pseudo-primeira ordem segundo os processos oxidativos fotoquímicos e fotocatalíticos heterogêneos.

Processo	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Fotólise direta (UV)	0,002
Fotoquímico (UV/0,25 mmol/L H_2O_2)	0,071
Fotoquímico (UV/0,30 mmol/L H_2O_2)	0,027
Fotoquímico (UV/0,50 mmol/L H_2O_2)	0,105
Fotocatalítico (UV/0,25 mmol/L H_2O_2 /50 mg TiO_2)	0,111
Fotocatalítico (UV/0,30 mmol/L H_2O_2 /50 mg TiO_2)	0,021
Fotocatalítico (UV/0,50 mmol/L H_2O_2 / 50 mg TiO_2)	0,033

A análise dos parâmetros cinéticos mostra uma cinética reacional mais favorável para o processo fotoquímico com 0,5 mmol/L de H_2O_2 apresentando valores da constante cinética ($1/\rho$, min^{-1}) cerca de até 4 vezes superiores aos demais processos homogêneos (UV e UV/ H_2O_2). Em relação aos processos heterogêneos (UV/ H_2O_2 / TiO_2) pode-se observar que sob maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (0,05 mmol/L) a cinética de degradação é prejudicada, o que pode ser atribuído à reações secundárias entre o TiO_2 e o excesso de H_2O_2 .

CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados mostram-se promissores na degradação do corante azul de metileno, apresentando descolorações superiores a 80% na fase homogênea fotoassistida (UV e UV/ H_2O_2) e a 65% com o óxido catalítico TiO_2 .

Particularmente, na fotocatalise com TiO_2 , as dimensões de poros reduzidas do catalisador podem contribuir nas limitações difusionais entre o corante, uma molécula volumosa, e os centros ativos redox superficiais.

Os resultados obtidos permitem constatar que o uso de concentrações de peróxido de hidrogênio superiores a 0,5 mmol/L associado à fase catalítica TiO_2 reduzem a eficiência do processo oxidativo, prejudicando a cinética de degradação e determinando, assim, menores remoções de cor/mineralização do corante azul de metileno.

Cinéticas e remoção de cor mais favoráveis na degradação da molécula corante azul de metileno podem ser obtidas usando somente o sistema homogêneo UV/0,50 mmol/L H_2O_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via Processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/ H_2O_2). Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2008.
2. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v. 3, p. 1-83, 2004.
3. CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. Chemosphere, v. 51, p. 305-311, 2003.