

## II-477 – UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

**Mebur Bardini<sup>(1)</sup>**

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq.

**Roberto de Monte Baccar Pilz**

Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). Bolsista de Iniciação Científica PIBITI/CNPq.

**Daniel Cremonese Ferrari**

Engenheiro Ambiental e graduando em Engenharia Civil na Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC).

**Lourdes Teresinha Kist**

Química pela Universidade Federal de Santa Maria. Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina. Professora do Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul.

**Ênio Leandro Machado**

Químico Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria. Doutor em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professor do Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Curso de Engenharia Ambiental - Universidade de Santa Cruz do Sul, Av. Independência, 2293. CEP: 96.815-900. Santa Cruz do Sul/RS, Brasil – Tel.: (51) 3717-7545. e-mail: meburb@gmail.com

### RESUMO

Uma grande quantidade de produtos químicos das mais diversas atividades industriais vem gerando certa preocupação. Estes produtos quando descartados podem afetar o meio ambiente e os seres vivos. Entre estes produtos estão os corantes que são muito utilizados na indústria têxtil e em outras atividades, tais como no tingimento de pedras preciosas. Os efluentes gerados nestas atividades requerem um tratamento adequado, de modo a evitar a contaminação dos corpos hídricos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados (POA's) na degradação da molécula modelo Rodamina B, corante empregado no tingimento de ágatas. Foi preparada uma solução com a molécula modelo, em uma concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>, onde as variações de pH foram estudadas. Para aplicabilidade do processo de fotocatalise heterogênea, foi utilizado um reator suportado com Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) na forma de rampa, onde os seguintes métodos foram avaliados de modo a comprovar a efetividade do processo: TiO<sub>2</sub>, UV e UV/TiO<sub>2</sub>. O ensaio teve um tempo de duração de duas horas, onde a cada 10 minutos, alíquotas foram lidas em um espectrofotômetro em um comprimento de onda de 585 nm. Os resultados indicam uma maior eficiência do método UV/TiO<sub>2</sub>, onde uma degradação de 64% da concentração de corante e uma cinética de 0,505 hora<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corante, Rodamina B, Degradação, Fotocatalise Heterogênea.

### INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de poluentes químicos, provenientes das mais diversas atividades, vem causando muita preocupação porque estes agentes podem acarretar ao meio ambiente muitos problemas de contaminação.

Corantes lançados num curso d'água em direção aos rios. Sem tratamento prévio eficientes, são capazes de colorir parcialmente um manancial. Como resultado, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, o que impede que elas promovam a fotossíntese e se reproduzam adequadamente. Como consequência, os peixes têm a oferta de alimentos e oxigênio reduzida (Dambros, 2008).

As atividades das indústrias de pedras preciosas apresentam um efluente com um elevado potencial poluente à biota aquática, devido ao volume gerado e principalmente na presença de corantes que muitas vezes são particularmente tóxicos, com potencialidade carcinogênica e mutagênica. Uma alternativa bastante promissora para substituir alguns métodos convencionais de tratamento de efluentes contaminados por corantes são os Processos Oxidativos Avançados que podem converter poluentes orgânicos em espécies químicas que não causam danos ao meio ambiente. A maior vantagem destes processos em relação aos processos convencionais

de tratamento de efluentes é devido a sua eficiência em oxidar compostos orgânicos complexos a moléculas simples, mais facilmente biodegradáveis, ou até mesmo resultando na total mineralização da matéria orgânica, formando dióxido de carbono e água. Esses processos são baseados na geração de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécie altamente oxidante e não seletiva capaz de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos, não apenas transferindo de fase os compostos como os tratamentos convencionais, mas destruindo suas moléculas.

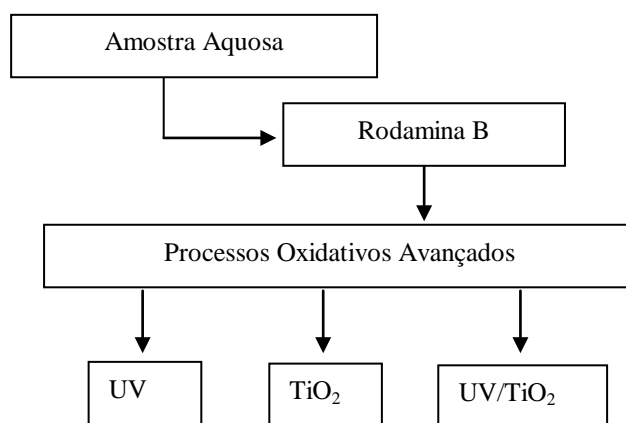
O objetivo deste trabalho foi desenvolver e otimizar métodos e processos mais limpos para a remoção de contaminantes e poluente orgânico em efluentes líquidos provenientes de processo de tingimento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Tratamento de Águas e Efluentes da Universidade de Santa Cruz do Sul, (UNISC).

Foram realizados testes com efluente sintético para determinar qual seria o método de tratamento mais eficiente para degradação do efluente real sendo utilizado como composto padrão a Rodamina B, com uma concentração de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  diluída em álcool/água de 5% v/v em três níveis de pH (4, 7 e 9), sendo que os mesmos foram ajustados adicionando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e base NaOH diluídos em soluções a 10% para obtenção dos respectivos pH.

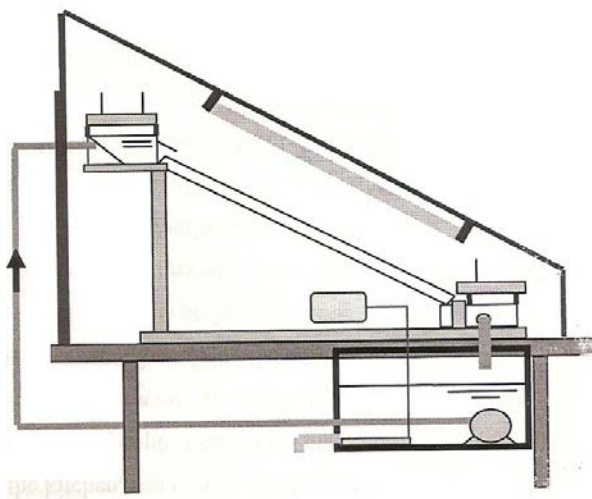
Todas as análises foram realizadas segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 2005 e seguiram o fluxograma da Figura 1.



**Figura 1: Fluxograma da metodologia.**

Para a degradação da Rodamina B foi utilizado ensaios de fotocatalise heterogênea, onde se optou pela utilização de um reator do tipo rampa, previamente construído por Machado et al. O reator é apresentado na Figura 2.

Neste sistema foi utilizada uma lâmpada germicida de baixa pressão de vapor de mercúrio de 30 Watts, que é responsável pela emissão da radiação ultravioleta. Para a realização do ensaio, iniciar-se-á colocando 4 litros de amostra no tanque do reservatório.

**Figura 2: Reator tipo rampa**

Este sistema é composto por uma rampa por onde escoar a amostra, construída em acrílico transparente com uma base de madeira. Sobre esta, está depositado o catalisador dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). A amostra circula pelo sistema com o auxílio de uma bomba submersa, que a eleva do reservatório inicial para uma calha superior. Após passar pela rampa, passa sobre uma segunda calha e retorna ao ponto inicial, onde recomeça um novo ciclo. Na parte superior interna da cobertura de madeira que recobre o sistema, está localizada uma lâmpada germicida de baixa pressão de vapor de mercúrio, a qual é responsável pela irradiação ultra violeta.

As seguintes dinâmicas processuais foram levadas em consideração para avaliar a efetividade do processo, conforme o Quadro 1.

**Quadro 1: Procedimentos operacionais a serem executados.**

Processo	Procedimento Operacional
UV	Lâmpada ligada. Rampa sem $\text{TiO}_2$
$\text{TiO}_2$	Lâmpada desligada. Rampa com $\text{TiO}_2$
UV/ $\text{TiO}_2$	Rampa com $\text{TiO}_2$ . Lâmpada ligada.

A avaliação da degradação do corante foi realizada em período de duas horas. A cada dez minutos, alíquotas foram retiradas do tanque de recirculação e analisadas em um espectrofotômetro, da marca *Pró-Análises*, modelo V12000 Spectrophotometer, no comprimento de onda de 585 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

No decorrer dos ensaios, tanto para o método  $\text{TiO}_2$  quanto UV/ $\text{TiO}_2$ , nota-se que houve uma variação das concentrações iniciais enquanto que para radiação UV não houve mudanças significativas, sendo que aqui não colocamos dados referentes a este processo.

Na Figura 3 são apresentados os resultados do método UV/ $\text{TiO}_2$  para os diferentes pH.

Para o pH 4 no método UV/ $\text{TiO}_2$  houve uma degradação de 65,4 % do corante. Pela Figura 3 pode ser observada uma maior redução inicial, onde posteriormente se mantém de forma quase constante. Esta característica pode ser devido à adsorção da molécula de Rodamina B na superfície do catalisador  $\text{TiO}_2$ . Este tipo de fenômeno depende do tipo de corante em utilização, uma vez que cada molécula possui uma

característica. Alguns pesquisadores obtiveram um aumento da taxa inicial de degradação do corante *Basic Red 46*, quando aumentado o pH, isto pode ser devido ao fenômeno de adsorção, que quando modificado o meio facilita este tipo de situação (KHATAEE, 2009). Para o pH 7 no método UV/TiO<sub>2</sub> percebe-se que a concentração inicial ao longo do ensaio, houve um decaimento que se mostrou de forma constante com uma degradação de 50,3%. Para o pH 9 no método UV/TiO<sub>2</sub> apresentou uma redução de 44,3% na degradação de Rodamina B. Sendo assim, os resultados indicam uma melhor eficiência deste método em meio ácido.

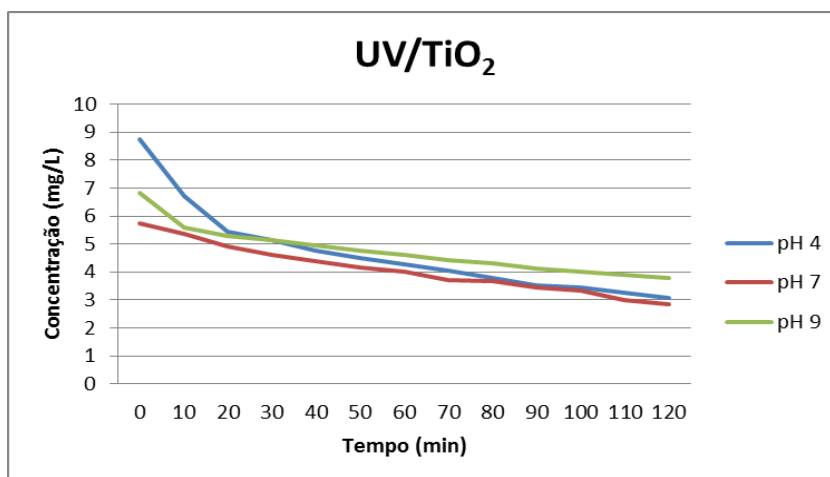


Figura 3: Perfil de concentrações nos diferentes pH.

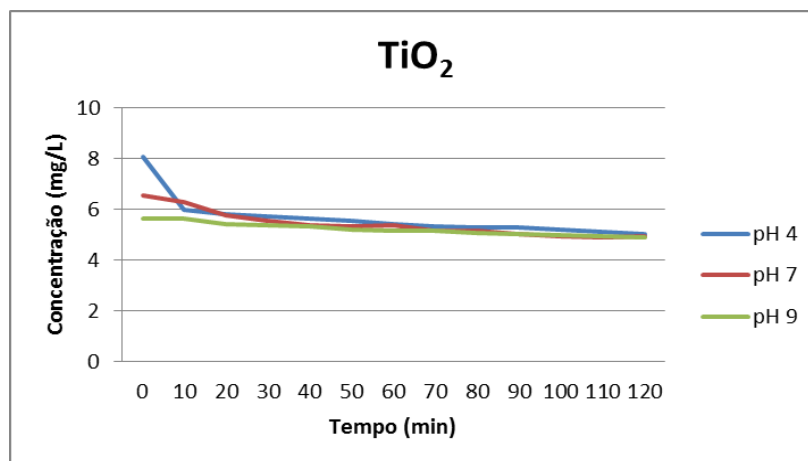
A literatura mostra pesquisas realizadas por JAIN et al (2007) utilizando fotocatalise heterogênea na degradação do corante Rodamina B, onde observou que o meio alcalino foi o de maior destaque para melhor efetividade do processo, resultados contrários aos encontrados neste estudo.

Outra literatura, pesquisas realizados por ALHAMEDI et al (2008), mostraram que em um processo de fotocatalise heterogênea, um pH neutro apresenta uma melhor eficiência no processo. Os autores recomendam aprofundar o estudo, uma vez que as faixas avaliadas foram muito amplas.

O método TiO<sub>2</sub> apresentou nos três pH's estudados valores inferiores ao método conjugado UV/TiO<sub>2</sub>. Estes resultados já eram esperados, uma vez que no método TiO<sub>2</sub> ocorre somente ou preferencialmente o fenômeno de adsorção. Os resultados podem ser observados na Figura 4.

Para o pH 4 no método TiO<sub>2</sub> houve uma degradação de 37,9 % do corante. Já o pH 7 foi de 24,5 % e para o pH 9 uma eficiência de remoção de apenas 13 %.

Comparando os diferentes métodos UV/TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> observa-se que o melhor índice de degradação da molécula de Rodamina B se apresenta com o pH ácido.



**Figura 4: Perfil de concentrações nos diferentes pH.**

As cinéticas de degradação dos métodos avaliados podem ser observadas na Tabela 1. O método conjugado em pH 4 apresentou a maior cinética, sendo esta de  $0,505 \text{ h}^{-1}$ . No geral, os valores encontrados são próximos ou até mesmo superiores quando comparados aos encontrados por outros pesquisadores que utilizaram o mesmo tipo de sistema suportado. KUMAR (2008) avaliou a cinética de degradação do corante *Amarath Dye*, por meio do catalisador  $\text{TiO}_2$  e outro modificado. Como resultado obteve uma cinética de  $0,337$  e  $0,588 \text{ h}^{-1}$ , para os dois catalisadores respectivos. Apesar de o pesquisador ter trabalho com outro corante, é importante estabelecer uma relação da quantidade eliminada por taxa de tempo neste tipo de processo, motivo pelo qual foi referenciado.

**Tabela 1: Cinéticas de degradação para os diferentes métodos avaliados ( $\text{h}^{-1}$ )**

Método	pH 4	pH 7	pH 9
$\text{TiO}_2$	0,230	0,134	0,067
UV/ $\text{TiO}_2$	0,505	0,302	0,278

Para o método  $\text{TiO}_2$ , o meio ácido também se mostrou mais eficiente, apresentando uma cinética de  $0,230 \text{ h}^{-1}$ . Provável que a molécula de Rodamina B apresente uma carga que possibilite uma maior adsorção no catalisador quando em meio ácido. Esperava-se valores mais baixos para este método quando comparado ao método conjugado, uma vez que o único fenômeno que ocorre é adsorção da molécula de Rodamina B na superfície do catalisador. Esta característica vai de encontro aos resultados encontrados por JAIN et. al. (2007).

No decorrer dos ensaios, tanto  $\text{TiO}_2$  quanto UV/ $\text{TiO}_2$ , nota-se que houve uma variação das concentrações iniciais, e percebe-se que quanto maior for, maior também foi a taxa inicial de redução do corante. Estes resultados apontam que quanto maior a concentração da solução, maior a tendência de acontecer o processo de adsorção.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos indicam que o método utilizado apresenta capacidade de degradação da molécula do corante Rodamina B. Nos testes executados, o processo conjugado UV/ $\text{TiO}_2$  apresentou uma maior eficiência que o método separado  $\text{TiO}_2$ .

Em ambos os casos, o meio ácido se mostrou mais eficiente na degradação da molécula modelo de Rodamina B, resultado que parte provavelmente das características deste corante, que quando em meio ácido facilita o processo de adsorção.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio do CNPq por conceder bolsa de iniciação científica e auxílio financeiro pelo Edital MCT/CT-Mineral/2008.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA/AWWA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21º ed, Washington, 2005.
2. DAMBROS, V. S. *Processo de tingimento de ágatas: Medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente*, 2008. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – UNISC – Santa Cruz do Sul.
3. JAIN et. al. *Removal of the hazardous dye rhodamine B trough photocatalytic and adsorption treatments*. Journal of Environmental Management. pp. 956–964, 2007.
4. KHATAEE, A. R. *Removal of C.I. Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modeling*. Environmental Technology, 30: 11, 1155 — 1168, 2009.
5. KUMAR, J. *Photocatalytic Degradation of Amaranth Dye over Immobilized Nano-crystals of TiO<sub>2</sub>*. Recent advances in energy & environment, 2008.
6. MACHADO, E. L. et al. Environmental Technology, Vol. 28, p. 1135-1143, 2007.
7. RAY, M. B, CHEN, J. P, WANG, L.W, PEHKONEN, S. O. *Advanced physicochemical treatment process*. Vol.4. Human Press – New Jersey, 2004.