

## II-279 - DEGRADAÇÃO DE AZOCORANTE POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

**Ivete Vasconcelos Lopes Ferreira<sup>(1)</sup>**

Engenheira Civil pela UFPB Campus II (UFCG). Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFPB Campus II (UFCG). Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora Associada do Centro de Tecnologia da UFAL

**Maryelli Ludmylla Rodrigues da Silva**

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária da UFAL. Bolsista de IC do CNPq.

**Jozef Cesar Vrijdags Dacal**

Graduando de Engenharia Ambiental e Sanitária da UFAL.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Lourival Melo Mota, s/n – Cidade Universitária – Campus A. C. Simões. Maceió – AL – CEP: 57072-900 - Brasil - Tel: +55 (82) 32141275 - e-mail: [ivetelopes@uol.com.br](mailto:ivetelopes@uol.com.br)

### RESUMO

Os corantes são substâncias largamente utilizadas em algumas indústrias, principalmente na têxtil, nos processos de tingimento de fibras. Entretanto, a fixação dos mesmos nos tecidos não é eficiente, o que resulta em efluentes com elevadas concentrações de corante. Estes efluentes, quando lançados em corpos receptores, causam problemas estéticos, ambientais e de saúde pública, em função de sua natureza química. Os azocorantes representam aproximadamente 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, e, devido à presença de grande quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura, são substâncias consideradas recalcitrantes, resistentes aos processos biológicos de tratamento de efluentes. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), pelos quais se pode oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica ou processo físico-químico, surgem como alternativa para o tratamento desses efluentes. 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,  $\text{TiO}_2$ . Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação de azocorantes pelo processo  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , em reator com fino filme de catalisador imobilizado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Azocorante, Efluente têxtil, Fotocatalise heterogênea.

### INTRODUÇÃO

Os corantes são largamente utilizados na indústria têxtil, de tintas, plásticos e cosméticos. Nos processos de tingimento, típicos da indústria têxtil, a fixação dos corantes reativos nos tecidos ocorre em baixas taxas, chegando a restar no efluente cerca de 50% da massa inicial do corante (CHU; TSUI, 2002). Estes efluentes, quando lançados em corpos receptores, contribuem sobremaneira para o aumento da coloração da água, causando grandes problemas estéticos e ambientais.

Dentre os principais corantes utilizados no tingimento de fibras naturais, encontram-se os azocorantes, caracterizados pelo grupo cromóforo com dupla ligação entre átomos de nitrogênio (-N=N-) (PETERNEL *et al.*, 2006). A natureza química dos azocorantes os torna substâncias altamente recalcitrantes aos tratamentos convencionais em virtude da grande quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura. Além disso, alguns azocorantes são potencialmente cancerígenos e/ou teratogênicos, o que constitui riscos à saúde pública (HABNER *et al.*, 1997 *apud* CHU; TSUI, 2002).

Os processos biológicos de tratamento de efluentes têxteis são pouco eficientes quando o contaminante alvo a ser removido é um azocorante. Neste contexto surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA) baseados na geração de radical hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ) como oxidante. Em decorrência do seu alto potencial de oxidação ( $E^\circ=2,8\text{V}$ ) tais radicais oxidantes podem reagir com uma diversidade de compostos até mineralizá-los a compostos sem toxicidade como  $\text{CO}_2$  e água, ou torná-los compostos intermediários biodegradáveis (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

Os POA separam-se em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores sólidos, em que a geração dos radicais é feita com ou sem radiação ultravioleta. Dentre os

processos homogêneos com radiação podem ser citados  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$  (Foto Fenton). Quanto aos sistemas heterogêneos destaca-se a fotocatalise heterogênea, objeto do presente estudo. No processo de fotocatalise heterogênea há a utilização de semicondutores, como por exemplo,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $SrO_3$  e  $Fe_2O_3$ .

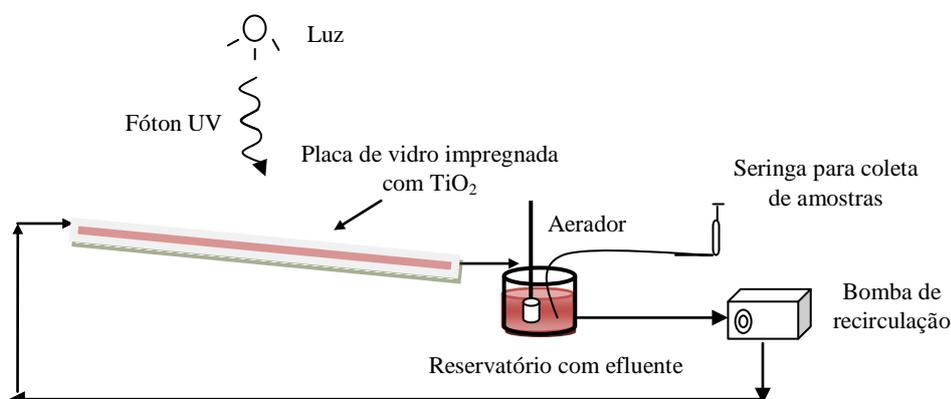
O  $TiO_2$  tem grande aceitação dentre os demais óxidos metálicos semicondutores em decorrência de sua não toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e pelo fato de poder atuar tanto como oxidante quanto como redutor (CERVANTES *et al.*, 2009).

Dentre os compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica estão os azocorantes, conforme demonstrado em estudos realizados por diversos pesquisadores (TANAKA *et al.*, 2000; PETERNEL *et al.*, 2006; PEKAKIS *et al.*, 2006; SATUF *et al.*, 2011).

Este trabalho teve como objetivo estudar a degradação de azocorante (Vermelho de Remazol 3SB) pelo processo  $TiO_2/UV$ , em reator com fino filme de catalisador imobilizado. Foi avaliado o desempenho do reator fotocatalítico na degradação de efluente contendo azocorante em diferentes concentrações, e realizado o estudo da cinética de descoloração.

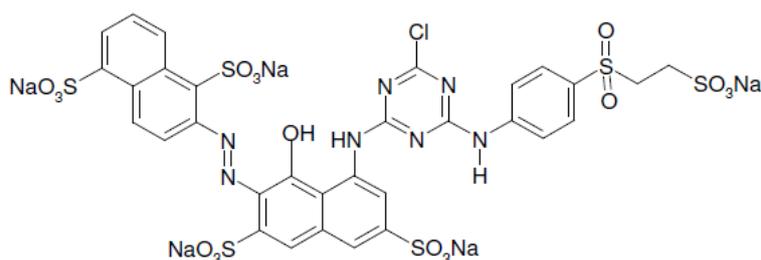
## MATERIAL E MÉTODOS

**Descrição do sistema experimental** - a instalação experimental em escala de laboratório (Figura 1) foi composta por reator fotocatalítico com catalisador ( $TiO_2$ ) suportado sobre placa de vidro jateado, com dimensões de 40 cm x 7,8 cm x 0,5 cm. A vantagem do reator com leito fixo é evitar a separação do  $TiO_2$  após o tratamento do efluente, com diminuição dos custos de operação de sistemas em escala real. O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio Aerioxide® P-25. Para a sua fixação na placa, foi utilizada a metodologia descrita por Nogueira e Jardim (1996). A técnica consiste na preparação de uma suspensão de  $TiO_2$  a 10%, a qual foi depositada sobre o vidro, em seguida seca ao ar, de forma a obter uma concentração de 10 g  $TiO_2/m^2$ . A etapa final do processo consistiu na secagem em estufa a 100 °C por uma hora. Todos os ensaios foram realizados sem necessidade de repor o catalisador. A fonte de radiação para o processo  $TiO_2/UV$  foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (HPLN – Phillips), da qual foi removido o bulbo de vidro para melhor emissão da radiação UV. Um aerador de aquário foi utilizado como fonte de oxigênio necessária para evitar a recombinação do par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), e manter o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor. Todo o aparato (exceto a bomba de recirculação) foi instalado em uma caixa de madeira que permanecia fechada durante os experimentos para proteger o operador dos raios UV. A coleta de amostras era realizada por meio de uma seringa acoplada a uma mangueira de silicone, do lado externo da caixa. O reator foi alimentado com o efluente através de bomba de recirculação (bomba peristáltica Masterflex L/S), com vazão de 12,89 mL/min.



**Figura 1: Representação esquemática do sistema experimental**

**Azococante utilizado** - o azocorante avaliado foi o Vermelho de Remazol 3BS (DyStar), cuja estrutura molecular está apresentado na Figura 2.



**Figura 2: Estrutura molecular do Vermelho Remazol 3BS**

Após ensaios preliminares, foram avaliadas as concentrações iniciais ( $C_0$ ) de 25; 50; 75 e 100 mg/L de vermelho de remazol.

**Descrição dos experimentos** - Os experimentos foram realizados em batelada, partindo-se de um volume de 500 mL de solução do azocorante, com recirculação durante 6 horas. Além das amostras do afluente e efluente final, foram coletadas amostras em intervalos regulares de 1 hora para estudo da cinética de oxidação e descoloração do contaminante.

Para avaliar o efeito isolado de adsorção do corante pelo  $TiO_2$ , foi realizado ensaio sem irradiação, porém com uso do catalisador  $TiO_2$ .

**Caracterização do efluente** - as análises para caracterização físico-química do efluente antes e após o tratamento foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, do Centro de Tecnologia da UFAL, de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Na Tabela 1 estão indicados os métodos analíticos utilizados.

**Tabela 1: Parâmetros, métodos analíticos e equipamentos**

Parâmetro	Método analítico e equipamento utilizado
pH (unidades)	Potenciométrico
Absorvância ( $\lambda = 542$ nm)	Espectrofotométrico - HACH DR/2500
Carbono Orgânico Total (mg/L)	Método Infravermelho não dispersivo (NDIR) Analisador de Carbono TOC-VCSN -SHIMADZU
Temperatura do ar e da água ( $^{\circ}C$ )	Leitura direta - Termômetro de mercúrio

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Determinação do tempo de irradiação

Considerando o volume do reator (156 mL), o volume de efluente a ser tratado (500 mL), o tempo total de cada experimento (de 6 horas ou 360 minutos), foi calculado o tempo de irradiação, ou seja, o tempo de exposição do efluente ao processo de tratamento, conforme a Equação 1, apresentada por Nogueira e Jardim (1996).

$$T_{\text{irradiação}} = T_{\text{total}} \times \frac{V_{\text{reator}}}{V_{\text{total}}} \quad \text{Equação (1)}$$

$T_{\text{irradiação}}$ : tempo de exposição do efluente ao processo fotocatalítico [T]

$T_{\text{total}}$ : tempo de recirculação ou tempo total do experimento [T]

$V_{\text{reator}}$ : volume do reator [L]<sup>3</sup>

$V_{\text{total}}$ : volume do efluente a ser tratado [L]<sup>3</sup>

### Ensaio de fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV)

Foram realizados experimentos utilizando-se TiO<sub>2</sub>/UV, variando-se a concentração de corante, de 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L e 100 mg/L, e mantendo-se o pH original. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Eficiências de descoloração e degradação da matéria orgânica.**

Condições experimentais			Eficiência de remoção (%)	
Tempo de recirculação (h)	pH (original)	Concentração inicial de corante (mg/L)	Cor ( $\lambda = 542$ nm)	COT
6	4,26	100	96,51	19,31
6	4,08	75	99,06	36,43
6	4,29	50	98,9	41,00
6	4,84	25	99,49	33,97

Embora os ensaios tenham sido realizados com tempo total de recirculação de 6 horas, o tempo total de exposição do efluente ao processo de fotocatalise foi de 112,32 minutos, de acordo com a Equação (1).

Os resultados apresentados indicam uma elevada eficiência do processo fotocatalítico na descoloração da solução contendo corante, que variou de 96,51% (Co = 100 mg/L) a 99,49% (Co = 25 mg/L). Entretanto, no que se refere à remoção de matéria orgânica, as eficiências foram bem menores, variando de 19,31% (Co = 100 mg/L) a 41% (Co = 50 mg/L).

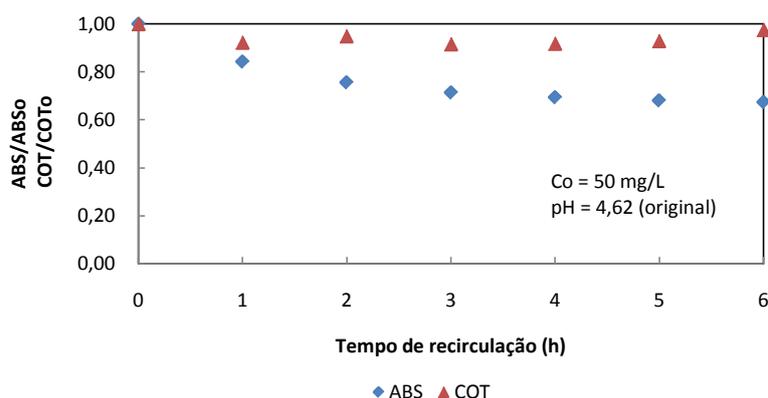
Observa-se que a remoção de COT, em todos os experimentos, foi inferior à eficiência de descoloração. Isto indica que o processo TiO<sub>2</sub>/UV, nas condições experimentais adotadas nesta pesquisa, resultou na degradação do corante em subprodutos de natureza orgânica, e não foi suficiente para atingir a sua mineralização. Entretanto, esta degradação causou a quebra do grupo cromóforo responsável pela cor, o que resultou em sua quase completa remoção. Isto indica que, a taxa de descoloração da solução de corante é maior que a taxa de mineralização, esta última identificada pela remoção de COT, conforme resultados encontrados na literatura. Como foi verificado por Wang (2000) em estudos de degradação fotocatalítica com TiO<sub>2</sub> e radiação solar, com oito corantes comerciais (sendo 4 classificados como ácidos, 3 catiônicos, 1 indicador, e 1 direto), em todos os casos, a taxa de descoloração foi superior à taxa de mineralização.

Tanaka *et al.* (2000) relatam a formação de subprodutos de degradação de azocorantes, tais como compostos fenólicos, comumente observada na degradação fotocatalítica. Portanto, a fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aumenta a biodegradabilidade dos azocorantes, podendo o processo ser utilizado como pré-tratamento para a degradação biológica de corantes orgânicos recalcitrantes (SATUF *et al.*, 2011).

### Ensaio de adsorção (TiO<sub>2</sub>)

Para avaliar o efeito isolado da adsorção do corante pelo TiO<sub>2</sub>, foi realizado um experimento sem radiação UV, para uma concentração inicial de 50 mg/L de corante. A razão desta escolha foi devido à maior eficiência na oxidação de matéria orgânica apresentada para essa concentração inicial. Na Figura 3 apresenta-se o decaimento da cor e do COT ao longo do tempo, no ensaio de adsorção, e na Tabela 3 os resultados comparativos entre as eficiências de adsorção e de fotocatalise.

Como pode ser visto, houve adsorção de corante na superfície do TiO<sub>2</sub>, com remoção de 35,54% de cor, o que não é desprezível. Entretanto, apenas 2,3% da matéria orgânica (COT) foi removida pela adsorção, podendo esta ser considerada desprezível.



**Figura 3:** Decaimento de matéria orgânica (COT) e coloração (Absorvância) no processo de adsorção pelo  $\text{TiO}_2$ , ao longo do tempo de recirculação, para concentração inicial de 50 mg/L

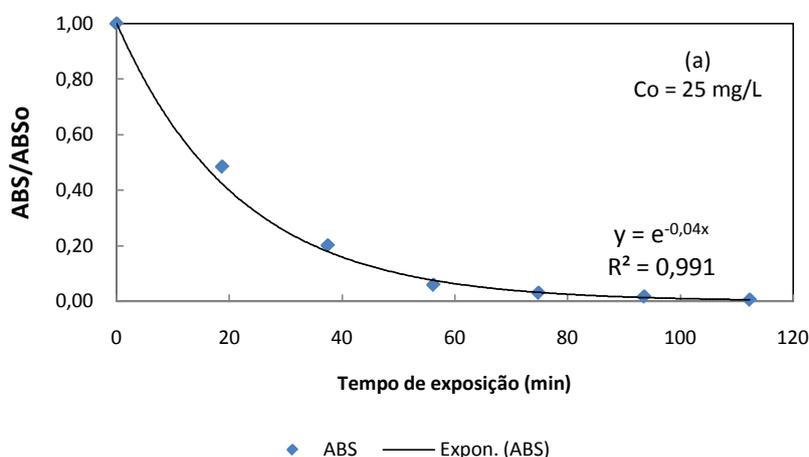
**Tabela 3:** Comparação entre os ensaios de fotocatalise ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) e de adsorção ( $\text{TiO}_2$ ) para a concentração inicial de 50 mg/L de corante.

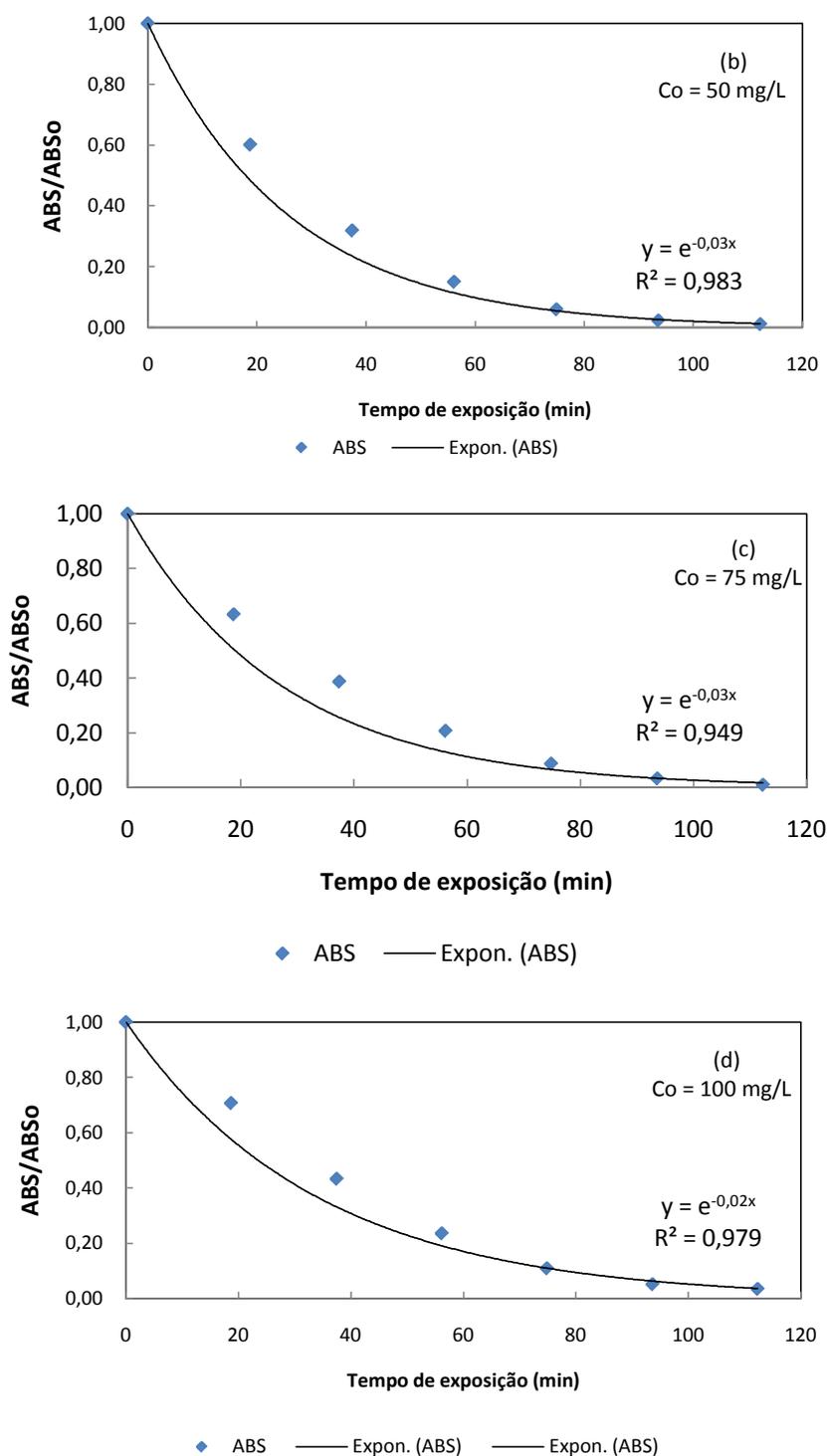
Eficiência de descoloração (%)		Eficiência de degradação de matéria orgânica (%)	
Adsorção ( $\text{TiO}_2$ )	Fotocatalise ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )	Adsorção ( $\text{TiO}_2$ )	Fotocatalise ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )
35,54	98,9	2,3	41

Pekakis *et al.* (2006) realizaram estudos com efluentes têxteis e observaram a descoloração por adsorção na primeira meia hora de experimento, com uma eficiência de remoção em torno de 30%, para um pH próximo ao neutro (6,7) e concentração de  $\text{TiO}_2$  (anatase) de 1,5 g/L. Observaram ainda que, quando o pH foi corrigido para 3, e utilizando-se menor concentração de  $\text{TiO}_2$  (0,125 g/L), a descoloração atingiu cerca de 60%. Além de comprovarem a adsorção de matéria orgânica pelo catalisador, os pesquisadores constataram que a capacidade de adsorção do  $\text{TiO}_2$  depende do pH do meio.

#### Cinética de remoção de cor pelo processo $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Os resultados indicaram que a descoloração pelo processo fotocatalítico obedece à cinética de 1ª ordem, conforme ilustrado na Figura 4. A constante cinética variou de 0,029 a 0,046  $\text{min}^{-1}$ , considerando apenas o tempo de exposição ao tratamento.





**Figura 4: Cinética de descoloração (Absorvância) pelo processo  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , ao longo do tempo de exposição, para concentrações iniciais de corante ( $C_o$ ) de 25 mg/L (a), 50 mg/L (b), 75 mg/L (c) e 100 mg/L (d).**

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram o potencial do processo fotocatalítico para o tratamento de efluentes têxteis. Para as condições experimentais adotadas, a remoção de cor do efluente com vermelho de remazol chegou a 99,49%, entretanto, a mineralização do corante não se deu com a mesma eficiência (máximo 41%).

O efeito de adsorção do corante pelo filme de  $\text{TiO}_2$  pôde ser observado com a remoção de 35,54% de cor, o que não é desprezível. Entretanto, apenas 2,3% da matéria orgânica (COT) foi removida pela adsorção.

A cinética de descoloração obedeceu ao modelo de 1ª ordem, com coeficiente da ordem de  $0,038 \text{ min}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20th edition. Washington, 1998.
2. CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre  $\text{Ti/TiO}_2$  na descoloração de corantes sintéticos. *Quimica Nova*, v.32, n.9, 2423-8p. 2009.
3. CHU, W.; TSUI, S. M. Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system. *Water Research*, v.36, 3350–8p, 2002.
4. KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D., I.; VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and  $\text{TiO}_2$ -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*, v.54, 119–30p. 1999.
5. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.  $\text{TiO}_2$ -fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.471-77. 1996.
6. PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Water Research*, n.40, 1276-86p. 2006.
7. PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, v.40, 525-32p. 2006.
8. SATUF, M. L.; PIERRESTEGUI, M. J.; RISSINI, L.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M. Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation. *Catalysis Today*, v.161, 121-6p. 2011.
9. TANAKA, K.; PADERMPOLE, K., HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*, v.34, n.1, 327-33p. 2000.
10. WANG, Y. Solar photocatalytic degradation of eighth commercial dyes in  $\text{TiO}_2$  suspension. *Water Research*, v. 34, n.3, 990-4p. 2000.