

## II-016 – TRATAMENTO DO CORANTE TÊXTIL, AZUL ROYAL CASSAFIX CA-R, ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL

**Bárbara Gitana Alves Vieira<sup>(1)</sup>**

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

**Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima**

Graduada em Engenharia química, pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1988), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1993), Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (2002), Professora do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

**Carlos Antônio Pereira de Lima**

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB, (1988), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1993), Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (2002), Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

**Fernando Fernandes Vieira**

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB, (1986), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1989), Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (2002), Professor do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua João Tavares, 331 – Centro – Campina Grande – PB – CEP: 58100-720 – Brasil – Tel: (83) 8837-7421 – e-mail: barbaragitana29@yahoo.com.br

### RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao descontrolado crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (em especial no tingimento de tecidos). Nesse contexto, surge o processo fotocatalítico que apresenta excelentes resultados, o qual possui várias aplicações para a destruição de poluentes em águas subterrâneas, esgotos industriais, solos contaminados, descoloração de efluentes, emissões atmosféricas, entre outros. O objetivo deste trabalho foi a verificação da eficiência do processo fotocatalítico mediante a descoloração do corante dispersivo “Azul Royal Cassafix CA-R” e a degradação deste efluente utilizado na indústria têxtil através do dióxido de titânio como semicondutor e da radiação ultravioleta. Os resultados mostraram a eficiência do dióxido de titânio unido à radiação artificial na degradação do corante “Azul Royal Cassafix CA-R”, sendo mais notório a degradação em pH ácido do que nas outras faixas de pH e a 0,2% de  $\text{TiO}_2$ , porém utilizando a radiação UV sem o  $\text{TiO}_2$  (fotólise) não houve degradação. Os resultados obtidos mostraram que a fotocatalise heterogênea é bastante eficiente quando empregada aos corantes têxteis, apesar da fonte de energia (artificial) ter o custo elevado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Degradação, Catalisador, Corante.

### INTRODUÇÃO

Os processos de fabricação e tingimento de tecidos utilizados pela indústria têxtil consomem grande quantidade de água e produtos químicos, o que resulta em efluentes altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, com compostos orgânicos, inorgânicos e tóxicos à vida aquática. Em função do volume e da composição de seus efluentes, este setor é considerado como uma atividade de alto impacto ao ambiente. (Konstantinou et al., 2004; Sales et al., 2003; Kunz et al., 2002).

Os corantes normalmente são recalcitrantes ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta (para os processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais após o tratamento) com uma coloração ainda muito intensa. (Pinheiro et al., 2004; Kunz et al., 2002; Vandevivere et al., 1998).

Os corantes utilizados pelas indústrias têxteis são projetados para fornecer uma alta durabilidade e retenção de cor nos tecidos. Consequentemente, os efluentes líquidos das indústrias têxteis que os contêm são resistentes aos processos clássicos de tratamento biológico, tornando então necessário o uso de agentes oxidantes mais poderosos para sua degradação. (Baclocchi et al., 2004).

O lançamento dos efluentes têxteis nos corpos receptores é considerado uma fonte de poluição e de eutrofização e pode gerar subprodutos perigosos por meio de oxidação, hidrólise e outras reações químicas que podem ocorrer no efluente. Os corantes presentes nos efluentes afetam a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores podendo interferir no processo de fotossíntese natural do meio onde são descartados (Toor et al., 2006; Konstantinou et al., 2004; Sales et al., 2003; Moraes, 1999).

As tecnologias convencionais utilizadas para tratamento de efluentes coloridos, tais como, adsorção em carvão ativado, coagulação e filtração, são técnicas não-destrutivas, e apenas transferem os compostos orgânicos de uma fase para outra, causando, conseqüentemente, uma poluição secundária. Devido à presença de anéis aromáticos nas moléculas de corantes e à estabilidade dos corantes modernos, os métodos de tratamento biológico convencionais não são efetivos para descoloração e degradação de corantes (Toor et al., 2006; Kositz et al., 2004). Esses processos são sistemas não destrutivos, ou seja, que diminui a quantidade de corante do efluente, mas produz uma fase sólida que acaba transferindo o poluente da fase líquida para a sólida, produzindo lodo altamente tóxico que não seria interessante. Em função disto, novas tecnologias vêm sendo estudadas para que seja possível o tratamento efetivo destes efluentes.

Atualmente passamos por um período de transformações em nossa sociedade no que diz respeito ao tratamento das questões relacionadas ao meio ambiente que nos cerca. De certa forma parece que, embora muito lentamente, as pessoas estão se conscientizando de que precisamos preservar o meio ambiente e a biodiversidade que nos restam, porque a nossa sobrevivência e a de gerações que nos sucederão está diretamente condicionada a isto. Isto faz com que conceitos como qualidade de vida e desenvolvimento sustentável esteja cada vez mais em voga, sendo intensamente discutidos pela sociedade. (Kunz et al., 2002).

Devido a este inconveniente, está se buscando o uso de processos que realmente degrade a espécie de interesse, dentre eles destaca-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) que se baseiam na formação de radicais hidroxilas que são agentes altamente oxidantes. Estes radicais podem reagir com uma variedade de compostos orgânicos transformando-os em  $H_2O$  e  $CO_2$ . Deste modo surge a fotocatalise heterogênea que é um dos tipos de POAs que apresenta várias vantagens, como: propiciar a implantação de pequenas unidades, tecnologia limpa e degradação de compostos refratáveis.

Assim, o processo fotocatalítico vem apresentando excelentes resultados, porque possui várias aplicações para destruição de poluentes em águas subterrâneas, esgotos industriais, solos contaminados, descoloração de efluentes, e emissões atmosféricas, entre outros.

Um dos tipos de corante utilizado pela indústria têxtil é o dispersivo que é insolúvel em água, formando uma dispersão aquosa (daí o nome). É “solúvel” nas matérias orgânicas hidrófobas, razão pela qual se apelida também de “corante plastossolúvel”.

Assim, neste trabalho avaliou-se a descoloração e degradação do corante dispersivo Azul Royal Cassafix CA-R mediante a fotocatalise heterogênea na presença de dióxido de titânio e da radiação ultravioleta.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O sistema experimental consistiu do reator de tubos concêntricos, como mostra a figura 1, constituído por uma lâmpada germicida de 15 watts de potência, que emitiu radiação ultravioleta na faixa de 234 nm, em que o efluente permanecia por 4 horas recebendo a radiação UV com o intuito de descolori-lo e degradá-lo e a cada 30 minutos era retirado uma alíquota, as quais eram centrifugadas, em seguida foram feitas as leituras de absorbância no espectrofotômetro com o comprimento de onda ideal de 640 nm e feito a DQO. Em cada experimento utilizou-se 1000 ml do corante, variando os seguintes parâmetros: a concentração do despejo, o pH (ácido, neutro e alcalino) e a carga do catalisador (0,1 a 0,4%) que era mantido em suspensão.



Figura 1 – Reator de Tubos Concêntricos

## RESULTADOS

Foi obtido o espectro de absorção para o corante Azul Royal Cassafix CA-R, mostrado na figura 2, nas concentrações padrões previamente preparadas, a partir da solução estoque foi encontrado o comprimento de onda ideal para o trabalho, sendo este o de maior pico, que mais absorveu luz, ou seja, de maior absorbância, com o valor de 640 nm. Teoricamente, para esta cor, a faixa do comprimento de onda varia entre 620 e 680nm, de acordo com os tons de coloração do azul.

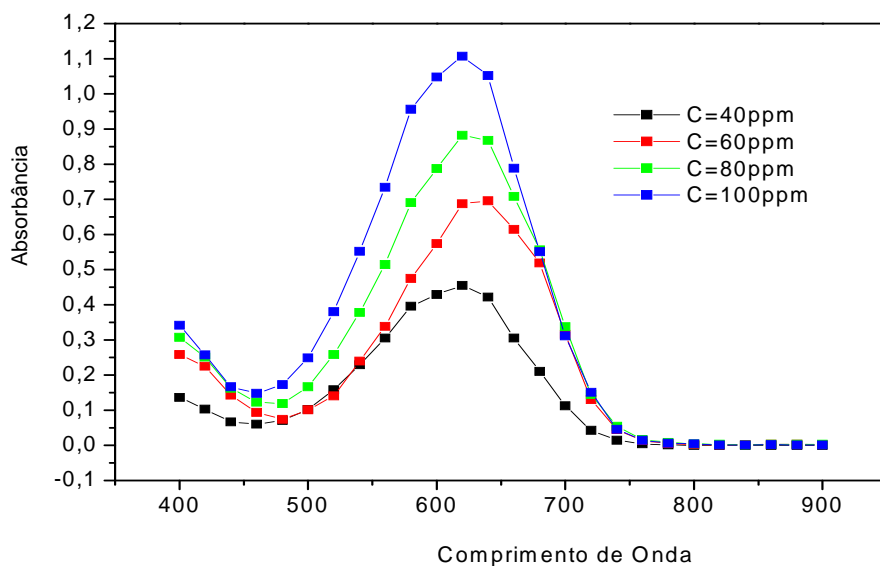


Figura 2 – Espectro de Absorção do Corante

Partindo da solução estoque de 1000ppm, do corante Azul Royal Cassafix CA-R foram preparadas soluções com concentrações de 10, 20, 30 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm as quais foram submetidas a análise espectrofotométrica com o comprimento de onda ideal já especificado, para a partir disto encontrar a Curva de Calibração e o parâmetro de regressão analisado, descobrindo que a melhor análise era a linear, conforme mostra a figura 3.

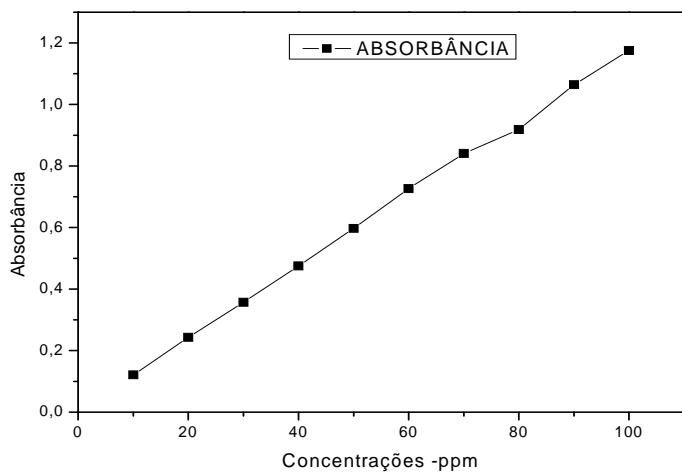


Figura 3 – Curva de Calibração

### ESTUDO DA FOTÓLISE

O efeito da fotólise na descoloração do corante com concentração de 100 ppm, nas faixas de pH estudado, irradiado por 4 horas está na figura 4. O efluente na presença da luz artificial, sem o dióxido de titânio, não apresentou uma descoloração significativa, pois é o catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) que irá excitar os elétrons para que ocorra a oxidação. Logo, apenas a luz não consegue descolorir o corante, nestas condições.

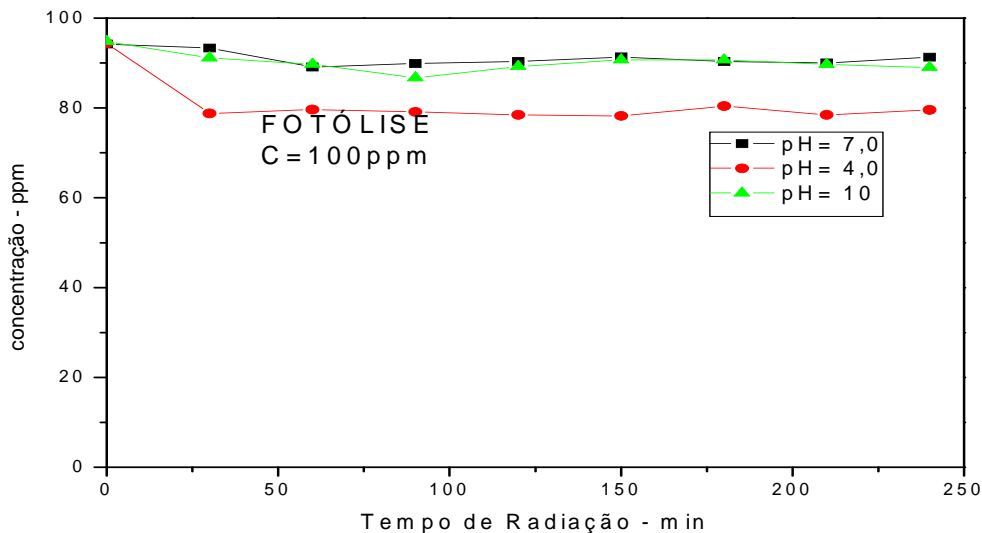


Figura 4 – Efeito da Fotólise na descoloração

### INFLUÊNCIA DO pH

Na figura 5, é possível observar a degradação do corante com relação às variações do pH, com a concentração de 100ppm e a 0,1% da carga do catalisador, nestas condições, verificou-se que mesmo sem ter havido uma remoção de cor considerável, observa-se que em meio ácido houve um melhor resultado. Assim o pH ácido foi o utilizado durante todo o trabalho.

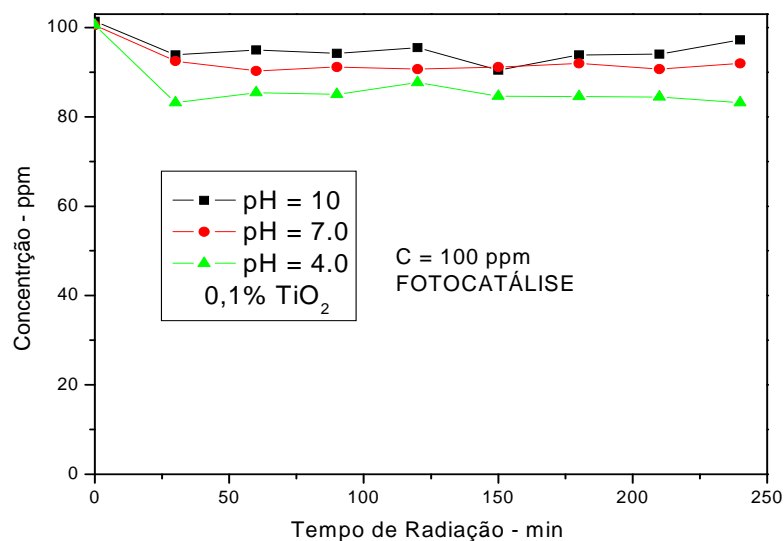


Figura 5 – Influência do pH na descoloração

#### INFLUÊNCIA DA CARGA DO CATALISADOR

Na figura 6, observa-se a influência da carga do fotocatalisador na degradação do corante, com concentração de 100ppm, pH 4,0, variando as cargas em 0,1%, 0,2%, e 0,3% de catalisador. A 0,1% de  $\text{TiO}_2$  não foi possível notar uma degradação eficiente, pois a quantidade deste, foi insuficiente para ocorrerem as reações dos sítios ativos do catalisador. Já a 0,2% foi observado a melhor degradação e descoloração no tempo analisado, pois nesta carga houve a criação de lacunas e elétrons na quantidade máxima, o que beneficiou o processo fotocatalítico nesta concentração de catalisador. Visivelmente, durante o monitoramento do experimento foi visto uma mudança de coloração do  $\text{TiO}_2$ , a 0,3% que passou de branca para uma coloração azulada. Isto, pôde ter ocorrido devido ao processo de adsorção do corante pelo catalisador. Desta maneira, parte do corante não sofreu descoloração, pois estava aderido ao catalisador. Além disso, com uma adsorção intensa e rápida, a eficiência do processo foi interferida significativamente. Verificou-se ainda que a 0,2 e 0,3% de carga de  $\text{TiO}_2$ , na concentração do corante a 100 ppm a degradação é a mesma nos primeiros 35 minutos sendo apenas de 20%. Após 60 minutos, o comportamento se torna constante. Diante disso, o ideal é que se faça uma diluição do efluente antes de ser submetido ao processo.

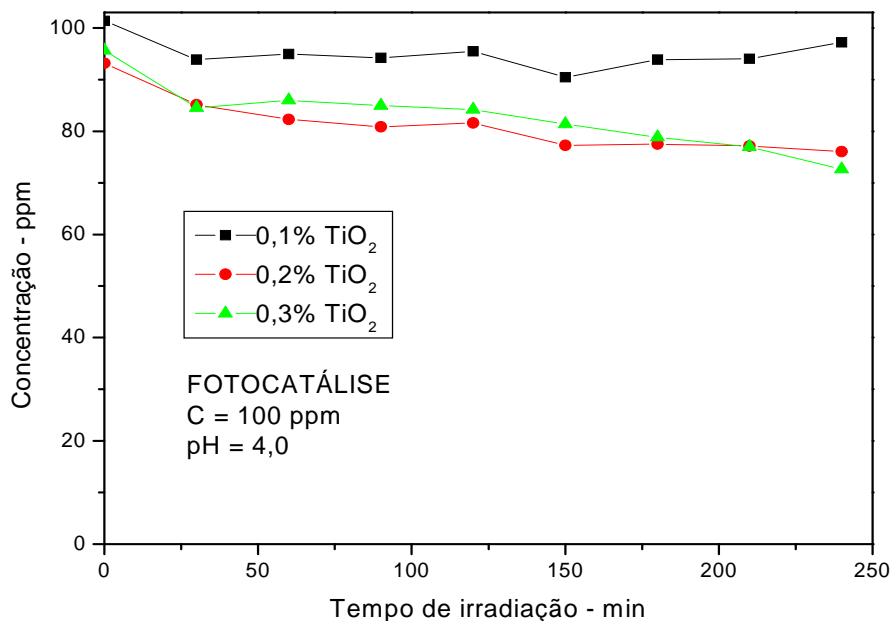


Figura 6 – Influência da carga do fotocatalisador na degradação do corante

### INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE

As figuras 7 e 8 apresentam a degradação do corante que foi evidenciada variando a concentração do mesmo de 10 a 50 ppm, com cargas do catalisador de 0,2% e 0,3%, em meio ácido. Foi possível observar que quanto menor a concentração do efluente, maior foi a descoloração, tendo alcançado aproximadamente 75% para concentração de 10 ppm do efluente, como foi mostrado na figura 7. Foi observado também que para concentrações de efluente com concentrações de 20 ppm acima, nos primeiros 60 minutos de experimento houve um aumento na coloração do mesmo. Tal aumento de cor pode ser devido ao surgimento de grupos intermediários capazes de intensificar a coloração do corante. Segundo Stock et al (2000), espécies intermediárias competem por radicais ou outras espécies oxidantes geradas no processo fotocatalítico.

Já na figura 8, observa-se que o processo não foi eficiente, devido ao excesso de dióxido de titânio que impediu a passagem da radiação ultravioleta.

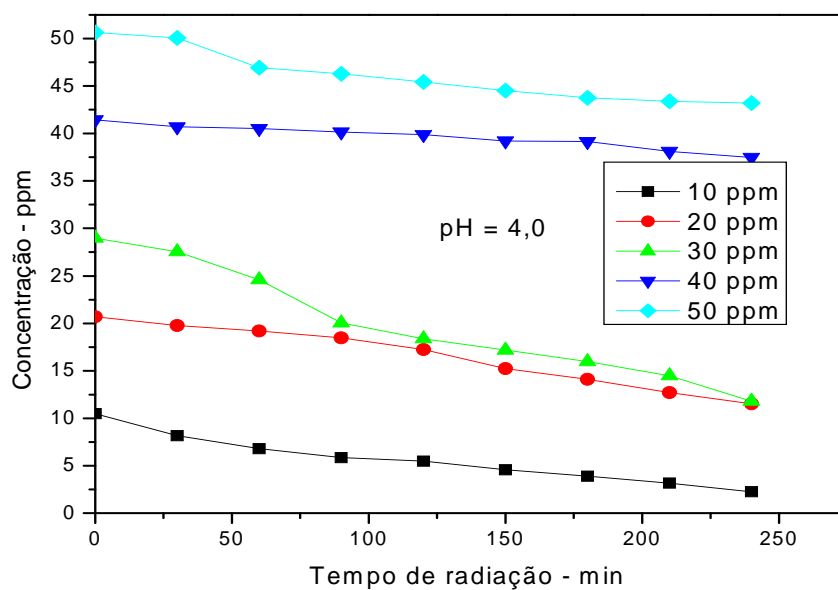


Figura 7 – Influência da Concentração do corante com 0,2% de carga

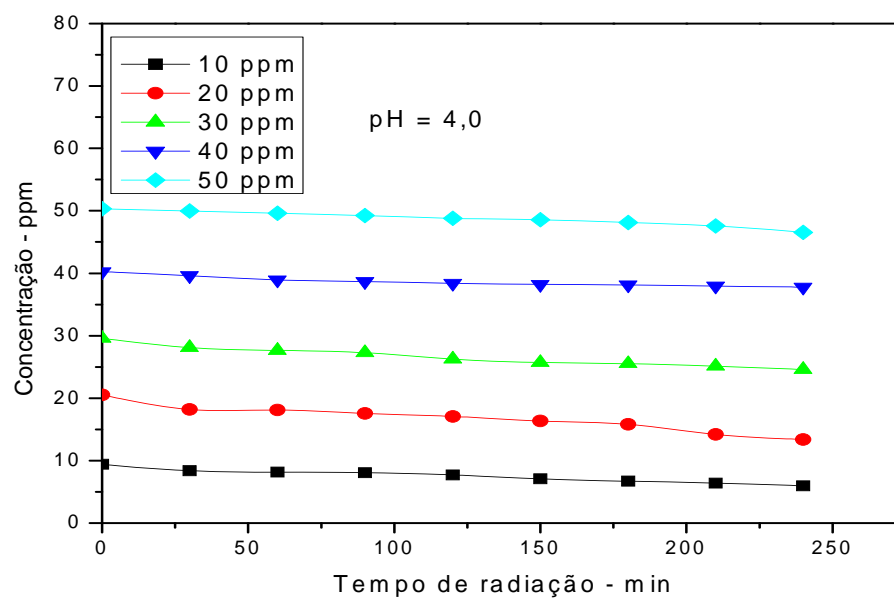


Figura 8 – Influência da Concentração do corante com 0,3% de carga

## INFLUÊNCIA NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE

Pode-se observar na figura 9 que para a carga de catalisador de 0,2% e concentração do corante de 10 ppm gerou a maior redução de DQO, coincidentemente na figura 6, foi visto que também apresentou a maior descoloração. O mesmo comportamento aconteceu para as demais concentrações, ou seja, a eficiência de descoloração e de degradação seguiram na mesma ordem das concentrações.

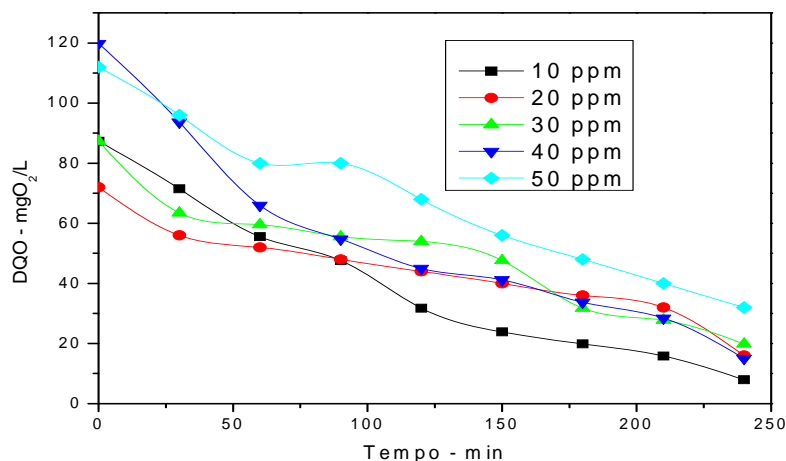


Figura 9 – Degradação do corante a 0,2% da carga do catalisador

Na figura 10, observa-se que houve uma degradação semelhante para todas as concentrações de corante, enquanto que na descoloração (figura 7) praticamente não ocorreu. Esses resultados comprovam que a redução de cor não está diretamente relacionada com a redução de DQO, ou vice-versa. Isso pode ser explicado porque a cor está associada a um grupo cromóforo da molécula de corante e a degradação a geração de uma molécula orgânica intermediária sem o grupo cromóforo. O comportamento do catalisador mistura mecânica evidencia também afeta o efeito da descoloração.

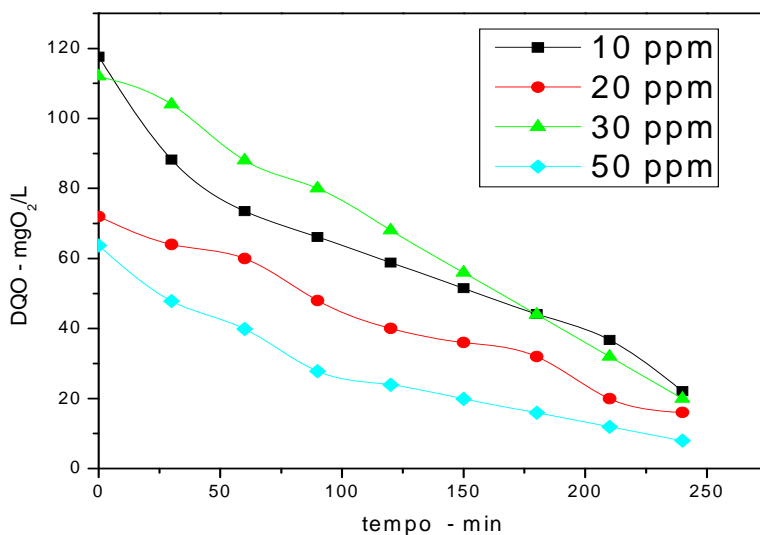


Figura 10 – Degradação do Efluente com carga de catalisador de 0,2%



## **CONCLUSÃO**

Os resultados indicaram que é possível tratar efluente têxtil utilizando o processo da oxidação fotocatalítica. Os melhores resultados de descoloração e degradação do efluente foi obtido na presença do dióxido de titânio a 0,2% e no pH ácido (pH = 4,0). A fotólise não se mostrou eficiente nas faixas de pH estudadas. Para a concentração de 10 ppm do corante e carga de catalisador de 0,2% ocorreu valores obtidos de DQO que evidenciaram que a redução de cor está associada à redução de DQO, apesar de não haver correspondência direta. Para carga de catalisador de 0,3% verificou-se que a taxa de descoloração não acompanhou a taxa de degradação.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. BACLOCCHI, R; RONI, M.R.; APRILE, L.; Application of  $H_2O_4$  lifetime as an indicator of THC Fentol – Like oxidation in soil. *Journal of Hazardous Materials*, H 107- p. 97-102, 2004.
2. KONSTATINOU, I.K. & ALBANIS, T.A., 2004. “TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations – A review”, *Applied catalysis B: Environmental* 49:1-14.
3. KOSITZI, M.; ANTONIADIS, A.; POULIOS, I.; KIRIDIS, I.; MALATO, S. (2004). “Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents”, *Solar Energy*, 77, PP. 591-600.
4. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. (2002). “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”, *Química Nova*, 25, 1, pp. 78-82.
5. MORAES, S.G. (1999). Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP.
6. PINHEIRO, H. M.; TOCRAUD, E.; THOMAS, O.; 2004. “Aromatic amines from azodyc reduction status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaterers”, *Dyes and Pigments*, v. 61, pp. 121-139.
7. SALES, P.T.F.; OLIVEIRA, M. B.; KYIOMI, P., DUTRA, R.M.S. et al. (2003). “Tratamento de corante dispersivo por processo fotocatalítico com TiO<sub>2</sub>”. In: III Fórum de Estudos Contábeis – Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro/SP.
8. STOCK, N.L., PELLER, J., VINODGOPAL K., KAMAT, P.V., Tratamento de corantes dispersivos com Fotocatálise. *Environ. Sci. Technol.* 2000.
9. TOOR, A.P.; VERMA, A.; JOTSHI, C.K.; BAJPAI, P.K.; SINGH, V. (2006). “Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor”. *Dyes and Pigment*, 68, pp. 53-60.
10. VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W., 1998, “Treatment and reuse of wastewater from the textile processing industry: review of emerging technologies”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, pp. 289-302.