

II-206 - DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE ÍNDIGO CARMIM VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM Fe_2O_3 E MATERIAL MESOPOROSO Fe-MCM-41

Mira Raya Paula de Lima⁽¹⁾

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.

Julie Anne Holanda Azevedo

Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Ceará.

Jéssica Elen Costa Alexandre

Graduanda em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Ceará.

Glória Maria Marinho Silva Sampaio

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.

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⁾: Av. Treze de Maio, 2081 - Benfica CEP: 60040-531 - Fortaleza - CE, Fone: (85) 3307.3611 Fax: (85) 3307.3711 - e-mail: mira.cefetce@yahoo.com.br

RESUMO

Diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a realização de um controle e tratamento ambiental dos problemas de poluição. Diante desse panorama e em adição aos processos físico-químicos e biológicos convencionais de tratamento, os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como alternativas interessantes para o tratamento de efluentes industriais. Os POAs se baseiam na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos. No presente trabalho estudou-se a degradação oxidativa do corante índigo carmim na presença de peróxido de hidrogênio, luz ultravioleta e catalisadores óxidos semicondutores na forma de processos tipo fotolítico (UV), fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e fotocatalítico heterogêneo ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe-MCM-41}$). Os resultados obtidos mostraram eficiências médias de degradação de 80 a 92% da molécula corante. A modelagem cinética realizada mostrou uma ordem de reatividade ($1/\rho$, min^{-1}) do tipo: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe-MCM-41} > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq \text{UV}$.

PALAVRAS-CHAVE: Degradação Fotolítica, Índigo carmim, Processos Oxidativos Avançados, cinética.

INTRODUÇÃO

Na sociedade contemporânea uma preocupação pertinente diz respeito à qualidade da água potável existente, o que determina um número cada vez maior de estudos ambientais para redução da contaminação de mananciais e desenvolvimento de tecnologias para tratamento de efluentes domésticos e industriais. Entre as técnicas de uso mais recente destacam-se aquelas relacionadas aos processos adsorptivos e aos processos oxidativos avançados.

Processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias de despoluição que utilizam os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) como agente oxidante de degradação e mineralização dos poluentes orgânicos. Radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam elevada capacidade de degradação e baixa seletividade ao substrato, oxidando grande parte dos contaminantes orgânicos a água, dióxido de carbono e íons inorgânicos. As principais fontes de radicais hidroxilas são atribuídas ao ozônio (O_3), ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e aos óxidos semicondutores (TiO_2 , ZnO e Fe_2O_3) em presença de luz UV. Na presença de catalisadores sólidos, os POAs são comumente denominados de processos heterogêneos, e nas demais situações, são designados de processos homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Por outro lado, materiais mesoporosos do tipo MCM-41 têm sido relatados como potenciais catalisadores no tratamento de efluentes tendo em vista possuírem elevadas áreas superficiais ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e poros de grandes

dimensões (20 a 100 Å). Tais características que facilitam a degradação de moléculas recalcitrantes com grandes dimensões moleculares, como por ex., os corantes têxteis.

Diante desse panorama, neste trabalho avaliou-se o processo de degradação/descoloração do corante índigo carmim na presença óxidos de ferro tipo Fe_2O_3 e Fe-MCM-41 e de processos homogêneos fotoassistidos convencionais tipo fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/ H_2O_2).

O índigo carmim é um corante azul de natureza sintética amplamente utilizado na indústria têxtil para o tingimento de roupas (jeans); na indústria alimentícia e de cosméticos; na medicina, como auxiliar em diagnósticos para testes da função renal e também como indicador em química analítica (OTHMAN et al., 2006). Quanto à toxicidade, o índigo carmim provoca uma série de complicações em relação à saúde como irritação na parede gastrointestinal, náuseas, vômitos, tosse e falta de ar (LAKSHMI et al., 2006).

MATERIAIS E MÉTODOS

SÍNTESE

A síntese foi realizada de acordo com Cooper e Burch (1999). Inicialmente duas soluções A e B foram preparadas separadamente. A solução A foi composta por tetraetilortosilicato e etanol na proporção molar de 1:6,5. A solução B foi composta por dodecilamina (direcionador ou template), ácido clorídrico e água na proporção molar de 0,27:0,02:36,3. A fonte de ferro (FeCl_3) foi acrescida a solução resultante da mistura das soluções A e B em uma proporção molar Si:Fe de 10:1. A mistura reacional foi deixada em contato sob agitação constante durante 18h, e em seguida o material foi filtrado a vácuo. O material sólido obtido foi levado à estufa por 24h a 100 °C para eventual secagem e posteriormente calcinado em forno mufla a 650 °C durante 6h sob atmosfera natural para eliminação do template. A sílica neutra, MCM-41, foi obtida nas mesmas condições excetuando-se a fonte de ferro.

ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Nos processos fotoassistidos foi utilizada como fonte geradora de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda de 200 a 280 nm), a qual foi localizada no interior de um reator cilíndrico em vidro recoberto com papel laminado. O volume reacional útil foi de 200 mL e a intensidade luminosa resultante foi de aproximadamente 17,7 mW/cm². Peróxido de hidrogênio 30% foi usado como fonte de radicais hidroxilas. Os experimentos foram conduzidos na forma homogênea para uma concentração de peróxido de hidrogênio entre 0,02 a 0,06 mmol/L e na fase heterogênea para uma concentração fixa de peróxido de 0,02 mmol/L, sob mesma intensidade luminosa (I_o) e com adição de catalisador (Fe_2O_3 e Fe-MCM-41). Os estudos foram realizados a temperatura ambiente (27°C), em meio aquoso, sob agitação contínua para uma concentração inicial de corante de 20 mg/L. Para o acompanhamento reacional foram coletadas alíquotas nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min, as quais foram analisadas por espectrofotometria molecular a 610 nm, máximo comprimento de absorção do corante.

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Para a descrição cinética dos processos foi utilizado o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem descrito por Chan e Chu (2003), o qual está apresentado a seguir:

$$\frac{a_i}{a_o} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad \text{equação (1)}$$

Onde: a_i corresponde a absorbância da solução remanescente após tratamento oxidativo, a_o é a absorção inicial do corante índigo, $1/\sigma$ (adimensional) é uma constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema e $1/\rho$ é a constante cinética da reação (min⁻¹).

RESULTADOS

Para a síntese realizada foram obtidos rendimentos mássicos de aproximadamente 92,4% da sílica neutra MCM-41 e 86,5% do material redox Fe-MCM-41. A análise química mostrou teores de ferro 4,5% inferiores ao valor estequiométrico, enquanto a análise superficial pelo método BET mostrou áreas de 691,5; 242,3 e 8,95 m²/g, respectivamente para os catalisadores de Fe-MCM-41, MCM-41 e Fe₂O₃. Detalhes da caracterização textural podem ser encontrados em Araújo et al., (2008). Os resultados de atividade oxidativa do material mesoporoso utilizando o catalisador MCM-41 estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Degradação do corante índigo carmim via fotocatalise heterogênea com material MCM-41 a 27 °C. $C_0 = 20$ mg/L, tempo reacional = 60 min, $I_0 = 17,7$ mW/cm².

Processo	Degradação %
UV/0,02 mM H ₂ O ₂	87,3
UV/0,02 mM H ₂ O ₂ /50 mg MCM-41	55,9
UV/0,04 mM H ₂ O ₂ /50 mg MCM-41	74,9
UV/0,06 mM H ₂ O ₂ /50 mg MCM-41	85,5

Diante dos valores apresentados na Tabela 1 observa-se em fase heterogênea, que no início do processo há consumo de peróxido pelo catalisador diminuindo a produção de radicais •OH, o que conseqüentemente leva a redução da eficiência de degradação. Este problema foi eliminado em condição de excesso de H₂O₂ (0,06mM), onde a degradação alcançada é praticamente idêntica a do sistema homogêneo UV/H₂O₂ (0,02mM) nas mesmas condições experimentais.

Os estudos de fotocatalise na concentração mínima de peróxido de 0,02mM foram executados para 25mg de óxido comercial tipo Fe₂O₃ (correspondente a um teor em ferro de 17,2 mg) e 50mg de peneira molecular redox Fe-MCM-41 (correspondente a um teor em ferro de 1,91 mg) em um tempo de reação de 60 minutos.

Os valores de eficiência de degradação estão apresentados na Tabela 2 a seguir. Os processos fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂) foram relacionados para fins de comparação experimental.

Tabela 2: Degradação do corante índigo carmim segundo processos avançados segundo os sistemas: fotolítico (UV) fotoquímico (UV/H₂O₂) e fotocatalítico heterogêneo (UV/H₂O₂/catalisador de ferro). $C_0 = 20$ mg/L, tempo reacional = 60 min, $I_0 = 17,7$ mW/cm².

Processo	Degradação %
UV	80,1
UV/0,02 mM H ₂ O ₂	87,3
UV/0,02 mM H ₂ O ₂ /25 mg Fe ₂ O ₃	79,1
UV/0,02 mM H ₂ O ₂ /50 mg Fe-MCM-41	92,4

Os valores de degradação % apresentados na Tabela 2 mostram a maior eficiência do catalisador redox Fe-MCM-41 na oxidação do corante indigóide frente aos demais sistemas oxidantes. Nesta condição, provavelmente, a maior acessibilidade aos canais largos da estrutura mesoporosa é fator determinante a seletividade de conversão, principalmente quando consideramos que este catalisador possui até 9 vezes menos quantidades de ferro catalítico se comparado ao óxido de ferro (microporoso) comercial.

Os perfis cinéticos para a modelagem da degradação estão apresentados na Figura 1 a seguir.

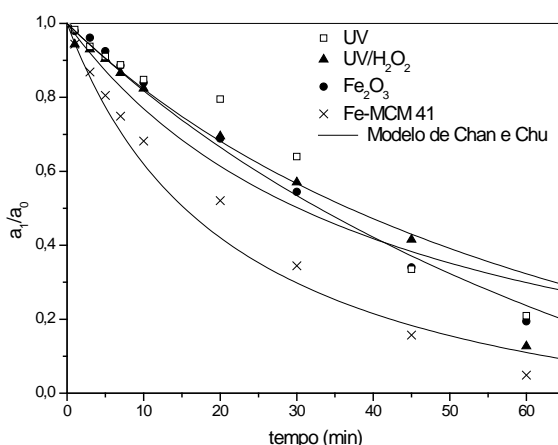


Figura 1: Cinética de degradação/descoloração do corante índigo carmim via processos oxidativos avançados fotoassistidos homogêneos e heterogêneos. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,02 \text{ mmol/L}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 25 \text{ mg}$, $\text{Fe-MCM-41} = 50 \text{ mg}$.

Os parâmetros cinéticos segundo a modelagem de pseudo-primeira ordem proposta por Chan e Chu estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: – Parâmetros de modelagem de pseudo-primeira ordem para a degradação do corante índigo carmim segundo os processos oxidativos empregados.

Processo	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$
UV	0,020	1,22
UV/0,02 mM H_2O_2	0,029	1,18
UV/0,02 mM H_2O_2 /25 mg Fe_2O_3	0,021	1,55
UV/0,02 mM H_2O_2 /50 mg Fe-MCM-41	0,055	1,22

Os valores da constante cinética da degradação oxidativa $1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$ mostram uma cinética muito mais favorável para o sistema heterogêneo representado pelo catalisador redox Fe-MCM-41, confirmando a importância do arranjo de canais mesoporosos na eficiência de conversão do corante. As capacidades oxidativas ($1/\sigma$) são relativamente próximas, visto a elevada degradação alcançada em todos os processos aplicados.

CONCLUSÕES

Os processos oxidativos fotoassistidos aplicados tanto em fase homogênea como heterogênea mostraram-se bastante promissores no tratamento de efluentes têxteis contendo corante índigo carmim. Particularmente, a maior eficiência de degradação/descoloração oxidativa sobre o material Fe-MCM-41 pode ser explicada em função da maior seletividade reacional conferida pela estrutura larga de poros, característica dos materiais mesoporosos MCM-41, mesmo a menores quantidades do centro catalítico redox de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr.; C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. Microporous and Mesoporous Materials, v. 108, p. 213-222, 2008.
2. 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.
3. COOPER, C.; BURCH, R. Mesoporous materials for water treatment processes. Water Research, v. 33, n. 18, p. 3689-3694, 1999.

4. LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 710-720, 2009.
5. OHTMAN, I.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, I. A.; MOHAMED, M. M.; Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye. *Applied Catalysis A; General*, v. 299, p. 95-102, 2006.
6. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos. *Caderno Temático*, v. 3, p. 1-83, 2004.