



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II- 051 – DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO ATRAVÉS DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Geralda Gilvania Cavalcante de Lima⁽¹⁾

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1992). Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Carlos Antonio Pereira de Lima

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1992). Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba (2002). Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Fernando Fernandes Vieira⁽¹⁾

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

Endereço⁽¹⁾: Rua José Alencar, 1000 – Apto 302 – Edifício Morada da Prata – Prata – Campina Grande – PB - CEP: 58109-561 - Brasil - Tel: (83) 341-8695

 gilvania@uepb.rpp.br

RESUMO

Tendo em vista a crescente preocupação com a poluição ambiental, tornou-se cada vez mais necessário, ações preventivas e corretivas para situá-la em níveis aceitáveis, de preservação da vida. A indústria têxtil representa uma forte fonte de poluição, pois faz uso de uma numerosa quantidade de corantes sintéticos, altamente resistentes à degradação natural. Os tratamentos convencionais de efluentes derivados da indústria têxtil apresentam alguns inconvenientes. Muitos métodos de tratamento simplesmente transferem o poluente de uma fase para outra, separando os corantes da fase líquida, como é o caso dos processos de adsorção em carvão ativado. Estes implicam em graves problemas de contaminação ambiental, pois o poluente não é destruído.

Estima-se que cerca de 1 a 15% da tintura é perdida durante processos de tingimento, sendo liberado na forma de resíduos aquosos. Esse efluente em contato com o meio ambiente acarretará sérios problemas de poluição estética, de eutrofização e perturbação da vida aquática.

PALAVRAS-CHAVE: Reator Fotocatalítico, Tratamento de Efluentes, Efluentes Têxteis, Azul de Metileno.

INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade de uma forma geral vem se preocupando cada vez mais com o destino e a qualidade de seus rejeitos. Isto se deve a uma maior atuação dos órgãos de controle ambiental e às crescentes exigências em termos de qualidade de vida e respeito com o meio ambiente.

Muitos segmentos da sociedade estão preocupados com as questões ambientais e vem, com maior frequência,

divulgando as suas insatisfações com os acidentes ambientais, com a contaminação dos lençóis freáticos, a poluição do ar, a deposição de contaminantes no solo e o lançamento de efluentes tóxicos em rios e mares.

No que diz respeito ao descarte de efluentes industriais e domésticos, este problema pode ser minimizado com as técnicas já existentes e suas diversas variações (tratamento primário e secundário). No entanto, quando os efluentes são de difícil degradação, com substâncias tóxicas e recalcitrantes, em baixas ou altas concentrações, as técnicas convencionais não podem ser aplicadas de forma satisfatória (DEZOTTI & RUSSO, 1998).

As imposições cada vez mais rigorosas e a urgente melhoria da qualidade dos efluentes líquidos e gasosos têm levado à busca do desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas técnicas para tratamento de efluentes. Estas tecnologias, para terem suas inserções asseguradas no mercado, devem ser limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são alternativas tecnológicas extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações.

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância aumentando seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, a velocidade destas reações é muito baixa (DEZOTTI & RUSSO, 1998).

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser considerados como tecnologias limpas, isto porque na oxidação química não há formação de sub-produtos sólidos (lodo), também não há a transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativo) e os produtos finais da reação são o CO_2 e o H_2O .

Matéria Orgânica $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Mais de 250 tipos de sistemas usando as tecnologias oxidativas avançadas já foram descritos e é crescente a sua aplicação em efluentes industriais.

Os Processos Oxidativos Avançados envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\bullet \text{OH}$) os quais são altamente oxidantes e destroem as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas. O sucesso destes processos está baseado no fato de que as constantes de taxa de reação entre os radicais $\bullet \text{OH}$ e a maioria dos poluentes orgânicos são altas. Estas reações (de oxidação por geração de radicais por H_2O_2 e/ou O_3 com UV) são de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos (DEZOTTI & RUSSO, 1998).

Estes processos podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas usando H_2O_2 , O_3 e/ou luz Ultra Violeta; e os que envolvem reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos, como o dióxido de titânio.

Como pode-se observar, estes processos estão baseados na geração de radicais $\bullet \text{OH}$, este é o passo fundamental para a sua eficiência. Portanto, quanto mais eficiente for o processo de geração destes radicais, maior será o poder oxidativo do sistema.

Sem dúvida, um dos motivos do sucesso destes processos é a sua flexibilidade, pois pode ser aplicado a uma grande variedade de problemas.

Algumas vantagens destes processos são:

- A destruição do contaminante é realizada dentro do reator
- Os equipamentos são compactos e silenciosos
- Pode degradar níveis de contaminantes não detectáveis
- Podem ser combinados com carvão ativado ou processos biológicos diminuindo o custo total do tratamento
- Não requer transferência de fase do poluente, eliminando a necessidade de um segundo tratamento
- Podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente
- É eficiente para uma grande faixa de contaminantes e concentrações
- Requer pouca manutenção e exigências operacionais
- Pode levar a mineralização completa dos poluentes, se necessário, ou formas biodegradáveis e compostos não tóxicos

Fotocatálise Heterogênea

Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de

bandgap. Na fotocatalise, um semicondutor é ativado pela absorção de fótons com energia superior à energia do *bandgap*, resultando na promoção de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com a geração concomitante de uma lacuna (h^+), na banda de valência. Estas lacunas localizadas na banda de valência mostram potenciais bastante positivos, na faixa de + 2,0 a + 3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $-OH$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o poluente orgânico. Elétrons deslocados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, onde mostram potenciais que variam entre 0.0 e -1.0 V sendo portanto bons redutores.

O diagrama esquemático de uma partícula de um semicondutor é mostrado na Figura 2.1

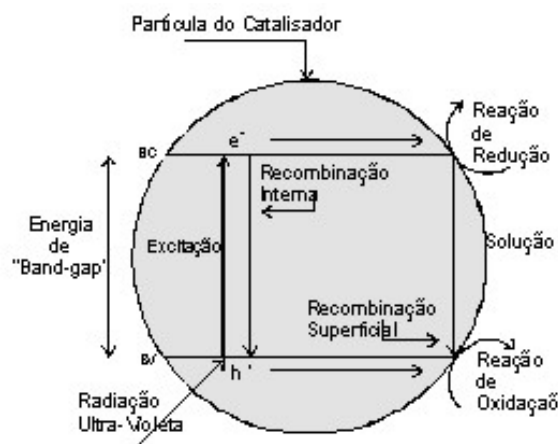


Figura 2.1 – Representação esquemática da partícula de catalisador

A eficiência das reações de óxido-redução depende da competição entre o processo em que o elétron é abstraído na superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna. Na ausência de doadores e receptores de elétrons adequados, a energia acumulada é dissipada em poucos nanossegundos por recombinação. Este processo de recombinação é evitado principalmente pela presença de oxigênio adsorvido. Outros receptores de elétrons, como H_2O_2 e íons metálicos, também contribuem para evitar o processo de recombinação (NOGUEIRA, 1995).

Fatores como concentração do semicondutor, área superficial, intensidade luminosa, íons presentes e pH, têm sua influência na velocidade de degradação de diferentes compostos.

O aumento da concentração do semicondutor quando utilizado na forma de suspensão dentro do reator conduz a um aumento da velocidade de degradação devido a um aumento da quantidade de sítios ativos para a absorção da luz incidente e conseqüentemente a geração de radicais $\bullet OH$. No entanto, um limite é atingido em cerca de 0,1 %, quando acima deste valor ocorre limitação da transferência de luz devido à opacidade da suspensão desfavorecendo assim a absorção da radiação pelo semicondutor.

Tem sido observado experimentalmente com luz artificial que em baixas intensidades luminosas, a velocidade de degradação é uma função linear da intensidade luminosa, enquanto que em intensidades altas, observa-se uma dependência com a raiz quadrada da intensidade. Este fato tem sido atribuído a uma maior recombinação do par elétron/lacuna a fluxos mais altos (Okamoto et al., 1985; OLLIS, 1991; BLAKE et al., 1991; CuN Ningham & sedlák, 1994).

Aplicações

Uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, em fase gasosa ou líquida, podem ser degradados através da fotocatalise heterogênea. Além disto ela pode ser utilizada na desinfecção de águas contaminadas com microorganismos patogênicos.

Este processo pode ser utilizado no tratamento de efluentes domésticos e industriais, no entanto a maioria das pesquisas na área, tem sido direcionada no sentido de consolidar a tecnologia fotocatalítica, como uma alternativa técnica e economicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, os quais normalmente contêm substâncias tóxicas, não-biodegradáveis e em pequenas concentrações, o que muitas vezes inviabiliza o tratamento pelas técnicas convencionais (LIMA et al., 2000).

Corantes

As indústrias têxteis, de papel e celulose, e sucro-alcooleira têm sido apontadas como altamente poluidoras, devido ao fato de produzirem efluentes fortemente coloridos e de elevada carga orgânica. Tais efluentes exibem comportamento tóxico quando lançados no meio ambiente e seu reaproveitamento é muito restrito.

Zaidi et al. (1995) conduziram pesquisas no sentido de mostrar o potencial da fotocatalise heterogênea para o pós-tratamento de efluentes de destilarias. Os resultados obtidos usando o dióxido de titânio como catalisador e tanto a luz solar como a artificial, revelaram uma completa descoloração do efluente e uma significativa degradação dos constituintes orgânicos recalcitrantes.

A degradação de efluentes das indústrias de papel e celulose (Processo Kraft) e da indústria têxtil, usando semicondutores metálicos e poliméricos iluminados com luz ultravioleta, foi estudada por Peralta et al. (1996). Os resultados obtidos mostraram que o processo é eficiente na redução da cor, tendo sido alcançada uma eficiência de 80% em 60 minutos de exposição. Estudos quimiométricos mostraram uma pequena influência do pH e da massa do semicondutor polimérico e da presença de oxigênio na eficiência do processo.

Balcioglu e Arslan (1998), também submeteram efluentes de indústrias têxteis e de papel e celulose, pré-tratados biologicamente, a um processo de fotocatalise heterogênea. A avaliação da performance do tratamento foi feita pelo acompanhamento da Demanda Química de Oxigênio (DQO), da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO₅) e do teor de Carbono Orgânico Total (COT). Os resultados mostraram que a oxidação fotocatalítica é muito eficiente no tratamento destes tipos de efluentes. Foram obtidos 52% e 87% de redução da DQO dos efluentes do Processo Kraft e têxtil, respectivamente. No caso do efluente têxtil foi alcançado o completo descolorimento em uma hora de exposição.

Em um recente trabalho, Sanchez et al. (1998) estudaram a combinação da ozonização com a fotocatalise heterogênea na degradação de soluções aquosas de anilina. Os resultados experimentais mostraram um forte aumento na taxa de degradação se a solução tiver sido ozonizada antes de ser submetida a fotocatalise. A situação inversa, fotocatalise seguida de ozonização, não mostrou nenhuma diferença significativa na degradação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Química (DQ) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). O azul de metileno usado no estudo é de marca Merck. O dióxido de Titânio (TiO₂) usado foi o Degusa P25 (forma predominante anatase, cujo tamanho de partícula é de 30 nm e área superficial de 50 ± 15 m²/g)

Foi usado um reator do tipo tanque (Figura 1), com o fotocatalisador, no caso o Dióxido de titânio, usado em suspensão. A fonte de radiação UV foi um conjunto de três lâmpadas germicidas que emitem luz de 254 nm.



Figura 1 – Reator fotocatalítico tipo tanque e câmara de radiação UV

Inicialmente foram preparadas soluções com concentrações de 1 µM, 2 µM, 3 µM, 4 µM, 5 µM e 6 µM, com o objetivo de

serem usadas nas leituras para se escolher o melhor comprimento de onda de trabalho. Depois da determinação do comprimento de onda onde a absorbância da solução de azul de metileno é máxima, foi construída uma curva de calibração para o espectrofotômetro.

Foi preparada solução com pH 4,0 na concentração de mg/L. Determinada a concentração inicial, a solução foi colocada em contato com o fotocatalisador (TiO_2) nas concentrações de 0,1% e irradiada com duas luzes que emitem radiação UV. Os experimentos tiveram a duração de cinco horas, onde foi retirada uma amostra a cada 30 min para acompanhamento da degradação, através de análises espectrofotométricas no comprimento de onda de 660 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra o espectro de absorção da solução de azul de metileno, em função da concentração, pode-se observar que o máximo ocorre em um comprimento de onda próximo de 660 nm. Este comprimento de onda foi usado para quantificar a concentração do azul de metileno.

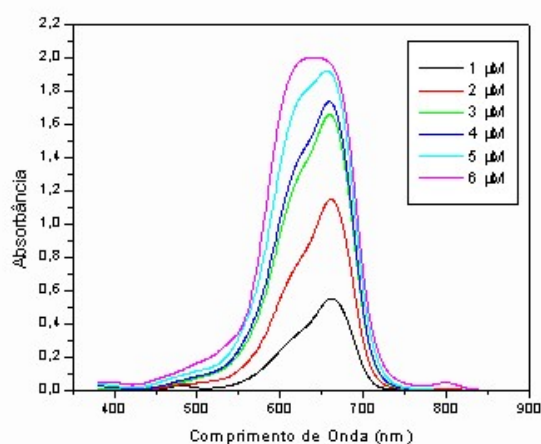


Figura 1 – Espectro de Absorção do Azul de Metileno.

A Figura 3 mostra a influência da presença do dióxido sobre a decomposição do azul de metileno, pode-se concluir que o fenômeno de fotólise, decomposição do azul de metileno pela ação da radiação UV é muito pequeno é muito pequeno

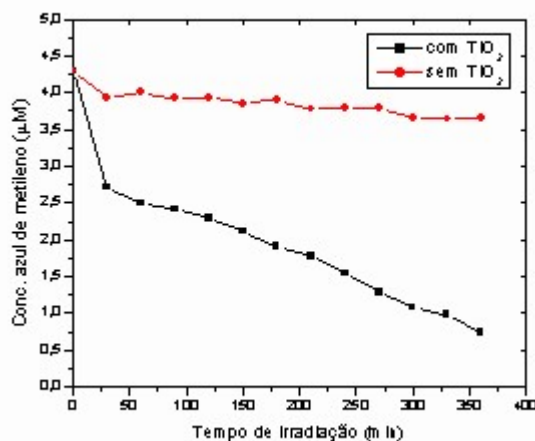


Figura 3 – Influência da presença do TiO_2 na degradação do Azul de Metileno em pH ácido

A figura 3 mostra resultados iniciais da remoção de cor da solução de azul de metileno. Inicialmente, foi analisada a influência do pH na descolorização e foi constatado uma considerável degradação em faixa ácida (pH 4,0) em presença de dióxido de titânio, diferentemente não foi observado degradação sem a presença do fotocatalisador, as investigações continuarão para outras faixas de pH.

CONCLUSÕES

Este estudo revelou a viabilidade a aplicação do processo fotocatalítico na degradação de corante orgânicos em solução aquosa. O resultados obtidos mostraram que a para pH = 4 foi revelado a eficiência do processo fotocatalítico como uma alternativa economicamente viável para o tratamento de corantes, em especial o azul de metileno, também foi observado que a suspensão sem irradiação não sofre degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Blake, D. M., Webb, J., Turchi, C. and Magrini, K. (1991). Kinetic and mechanistic overview of TiO₂ photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. **Solar Energy Materials**. V. 24 p. 584-593.
2. CUNNINGHAM, J. AND SEDLÁK, p., (1994), Interrelationships between pollutant concentration, extent of absorption, TiO₂ –sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives. 1. Aqueous monochlorophenol-TiO₂ (P25) suspensions. **Journal of Photochemical and Photobiology**, v. 77, p.225-263.
3. DEZOTTI, M. AND RUSSO, C., (1998), **Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos**. Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro.
4. LIMA, g. g. c., IIMA, C. A. P., VIEIRA, F. F., da silva, z. e., dos santos, c. a. c., (2000), Estudos e análises de reatores fotocatalíticos, **Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Natal- RN
5. NOGUEIRA, R. F. P., (1995), **Fotodestruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando TiO₂ e Luz Solar**, Tese de Doutorado, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas,SP, Brasil
6. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H. e Itaya, A. (1985). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. **Bulletim of Chemical Societ Japanese.**, v.58 p. 2023-2028
7. Ollis, D. F. (1991). Solar-assisted photocatalysis for water purification: issus, data, questions *in* **Photochemistry Conversion and Storage of Solar Energy**, E. Pelizzetti e M. Schiavello (Eds.): p. 593-622.