

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCÁTALISE SOLAR HOMOGÊNEA (UV/H₂O₂) NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Erika Lima Silva (*), Elisângela Maria Rodrigues Rocha, Élon Santos da Silva, Camila de Almeida Porto, Maria Marcella Medeiros.

* Universidade Federal da Paraíba, Graduanda em Engenharia Ambiental e bolsista de Iniciação Científica CNPq/CAPES. Email: erika2012.1ambiental@hotmail.com

RESUMO

O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais por consumirem elevadas quantidades de água e produtos químicos em seus processos de transformação, que posteriormente são convertidas em efluentes. A maior parte dos tratamentos convencionais não elimina completamente algumas substâncias químicas tóxicas presentes na água e efluentes, sendo uma alternativa para solucionar esse desafio, o estudo dos Processos Oxidativos Avançados. Um dos principais problemas encontrados pelo setor têxtil está na remoção dos corantes sintéticos de seus efluentes, nesta classe se encontra o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodões e lãs. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do corante sintético Azul de Metileno (AM), a partir da redução da cor e concentração do corante através do processo de fotocatalise solar homogênea (UV_{SOLAR}/ H₂O₂). Os experimentos realizados investigaram, através de um planejamento fatorial 2³, a influência de três variáveis no sistema: tempo de exposição, [H₂O₂] e pH, buscando garantir as melhores condições de operação. A remoção do azul de metileno chegou a um a ordem de 100% utilizando as condições de [H₂O₂] = 510 mg.L⁻¹, pH 9 e 300 minutos de exposição ao sol., evidenciando o alto potencial do processo fotocatalítico estudado. Além disso, a radiação UV proveniente do sol é uma fonte limpa, abundante e disponível na região nordeste do Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: fotocatalise solar, azul de metileno, H₂O₂/UV.

INTRODUÇÃO

Um dos males que assolam o mundo é sem dúvida a poluição ambiental, nela está atrelada; o mau uso dos recursos naturais e a ineficiência legal, bem como sua fiscalização, além do desconhecimento das consequências acerca de determinadas substâncias dispostas no meio (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais por consumirem elevadas quantidades de água e produtos químicos em seus processos de transformação, que posteriormente são convertidas em efluentes. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos. Os efluentes têxteis são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associada à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (Cisneros, *et al.*, 2002; Nigam *et al.*, 2005).

Um dos principais problemas encontrados pelo setor têxtil está na remoção dos corantes sintéticos de seus efluentes; estima-se que em aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil cerca de 20% são descartados como efluentes; o principal motivo desta perda está relacionado à incompleta fixação do corante à fibra do tecido, durante o processo de tingimento (Kunz *et al.*, 2002; Dallago & Smaniotto, 2005).

Entre os corantes de maior aplicabilidade destaca-se a classe dos reativos, que se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupamentos -N = N- ligados a sistemas aromáticos conferindo-lhe maior estabilidade química (Kunz *et al.*, 2002).

Nesta classe se encontra o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodões e lãs, porém quando não tratado de forma adequada o lançamento não controlado em rios e lagos afeta não só a transparência das águas, mas também limita a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural ocasionando prejuízos incalculáveis a médio e longo prazo, a toda biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (Kunz *et al.*, 2002; Silva & Oliveira, 2012).

Em virtude de sua aplicação extensiva e seu efeito tóxico causado sobre a biota aquática, torna-se necessário um tratamento prévio de seus despejos antes do lançamento em corpos receptores; para assim atender ao padrão mínimo de

qualidade desejável ao efluente. Desta forma, novas tecnologias vêm sendo estudadas a fim de se minimizar tais riscos (Kunz *et al.*, 2002; Dallago & Smaniotto, 2005).

O tratamento biológico não apresenta uma solução completa para o problema devido à baixa biodegradabilidade de muitos corantes (LUCAS; PERES, 2006). Contudo, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária.

A fotocatalise homogênea consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado. Este deve ser, portanto, um sistema recarregável, geralmente aplicado para efluentes líquidos. Entre os processos oxidativos homogêneos, podemos citar aquele que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultra-violeta (UVsolar/H₂O₂). Esse composto faz parte de um grupo de componentes químicos com alta capacidade de mineralização, pois, através dos seus radicais hidroxila, ele degrada a matéria orgânica e gera dióxido de carbono, água e componentes inorgânicos (QUADROS *et al.*, 2008).

OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do corante sintético Azul de Metileno (AM), a partir da redução da cor e concentração do corante através do processo de fotocatalise solar homogênea (UV_{SOLAR}/H₂O₂).

METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido em abril/2016 no Laboratório de Saneamento Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Inicialmente foram preparadas soluções de azul de metileno com uma concentração fixa de 10mgL⁻¹. Posteriormente, para determinação das melhores condições do processo foi utilizado o planejamento fatorial 2³ com ponto central em triplicata (Tabela 1). Considerou-se como as variáveis de entrada: tempo de exposição solar, concentração do H₂O₂ e pH e como variáveis resposta: descoloração e concentração.

Tabela 1: Condições aplicadas no planejamento fatorial 2³ para o Azul de Metileno (10 mg.L⁻¹)

Condições	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
pH	5	7	9
Concentração do catalisador (mg.L ⁻¹)	170	340	510
Tempo (min)	180	240	300

As amostras foram preparadas em água destilada e tiveram seus respectivos pHs corrigidos utilizando NaOH 0,1 N e/ou H₂SO₄ 0,0194 N. Em seguida foi feita a adição do H₂O₂ e as amostras foram expostas ao sol sob agitação constante de 100 rpm em uma mesa agitadora da marca Orbital SL 180/D.

Após o tempo de reação e exposição foram realizadas as leituras das absorvâncias em um espectrofotômetro QUIMIS. A análise do peróxido residual foi determinada pelo método iodométrico (MENDHAM *et al.*, 2006). A eficiência da degradação relacionada à concentração do azul de metileno e a descoloração foi avaliada a partir da redução da concentração inicial do corante, obtida por espectroscopia na região ultravioleta e visível (UV-Vis), no pico máximo de absorção em 664 nm.

A equação 1 para obtenção das concentrações finais dos pontos amostrais foi proveniente da curva padrão do azul de metileno (fig. 1).

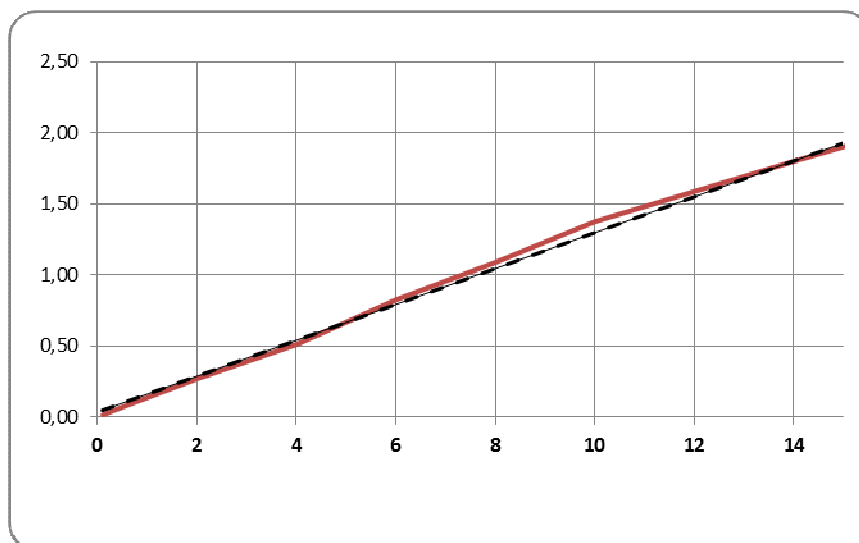


Figura 1: Curva padrão do Azul de Metileno

Onde:

$$\text{Concentração final} = \left(\frac{\text{abs. final} - 0,0329}{0,1263} \right) \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

A descoloração foi calculada de acordo com a equação 2 a seguir :

$$\text{Descoloração} = \left(1 - \frac{\text{abs. final}}{\text{abs. inicial}} \right) \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

A análise estatística dos resultados foi feita através de gráficos de Pareto, utilizando o software Statistica 7.

RESULTADOS

Os resultados confirmaram que o H₂O₂ aliado à exposição solar foi capaz de promover a completa remoção da concentração inicial do efluente sintético contendo azul de metileno (10 mg.L⁻¹), conforme tabela 2. A remoção máxima (100%) foi obtida para amostra 8, nas condições de [H₂O₂] = 510 mg.L⁻¹, pH 9 e 300 minutos de exposição ao sol. A influência que o pH exerce na taxa de degradação de corantes são variáveis e controversos, pois em alguns casos a melhor degradação ocorre em pH ácidos (AL-QARADAWI & SALMAN, 2002) e em outros em pH alcalinos (SO, et al, 2002). Nesta pesquisa ficou confirmado que a melhor degradação ocorreu no pH básico (tab. 2).

Tabela 2: Percentuais de eficiência do processo UVsolar/H₂O₂ na remoção da cor e concentração do corante Azul de Metileno (10 mg.L⁻¹)

Amostra	[H ₂ O ₂]	Tempo	pH inicial	Remoção da Concentração (%)	Descoloração (%)
1	-	-	-	72,46	70,83
2	+	-	-	93,43	91,32
3	-	+	-	96,14	93,97
4	+	+	-	90,47	88,43
5	-	-	+	79,23	77,27
6	+	-	+	96,17	93,97
7	-	+	+	87,53	85,45

8	+	+	+	100,00	99,09
9	0	0	0	97,26	95,04
10	0	0	0	96,08	93,88
11	0	0	0	86,95	84,88

O processo de fotocatalise solar homogênea foi eficiente também na descoloração do efluente sintético (Fig.2), e o melhor resultado foi também na amostra 8. Contudo, o processo obteve uma eficiência mais significativa na degradação do que na descoloração do efluente (tabela 2).



Figura 2: Resultados do processo de fotocatalise solar (UV/ H₂O₂).

É importante destacar que a utilização do processo de fotocatalise solar homogênea (UV/ H₂O₂) para corante sintético não gera nenhum residual sólido, como observado por outros autores (Nascimento, et al., 2002; Queiroz, et al., 2011 e Fagnani, et al., 2013) que obtiveram aproximadamente os mesmos percentuais de remoção trabalhando com catalisadores sólidos de difícil remoção do meio após o processo aplicado.

Uma análise dos resultados obtidos através do diagrama de Pareto (Fig.3) permitiu avaliar que a concentração do catalisador e o tempo de reação possuem efeito positivo no resultado, ou seja, maior concentração e maior tempo de exposição resultam em maiores remoções do azul de metileno. Entretanto, segundo Araújo et al. (2006) observaram que ao aumentarem demasiadamente a quantidade de H₂O₂, o processo UV/H₂O₂ diminui a eficiência. A mesma verificou que isso acontece, provavelmente, devido à captura do radical hidroxila (\bullet OH) pelo H₂O₂ formando um radical menos reativo OH₂.

No que se refere ao pH foi observado através do Diagrama de Pareto que esta variável não se mostra estatisticamente significativa nas respostas.

Vale salientar que para a elaboração desse diagrama de Pareto, a amostra 11 do ponto central foi desconsiderada, por apresentar maior divergência com relação às demais.

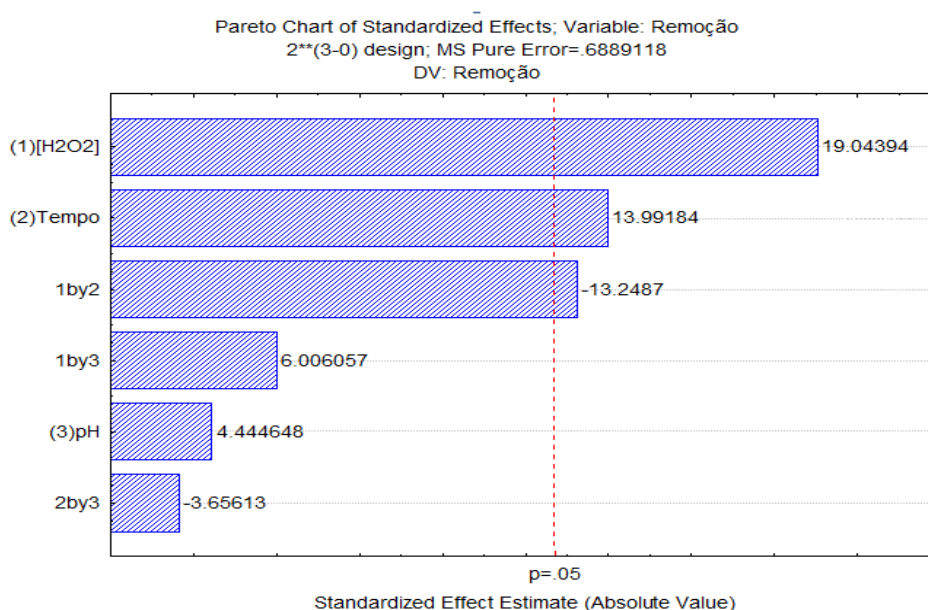


Figura 3: Diagrama de Pareto para degradação utilizando H₂O₂

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base no trabalho realizado, concluiu-se o processo de fotocatalise solar homogênea UV/H₂O₂ foi eficiente na degradação e descoloração do azul de metileno na concentração inicial investigada.

Apesar dos resultados serem satisfatórios, vale ressaltar que mais estudos devem ser realizados de modo a otimizar as variáveis do processo para tornar mais viável a aplicação no âmbito industrial, sobretudo quanto a variável tempo.

AGRADECIMENTOS

À equipe do Laboratório de Saneamento da UFPB (LABSAN) pelo auxílio durante as análises físico-químicas e na interpretação dos resultados e ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica – (CNPq) pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com UV/H₂O₂. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006C.M. SO A, M.Y.
2. CHENG A, J.C. YU B, P.K. WONG A, **Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation**, *Chemosphere*, 46 pag. 909-912, 2002.
3. CISNEROS, R.L., ESPINOZA, A.G., LITTER, M.I., 2002. Photodegradation of an azo dye on the textile industry. *Chemosphere*, 48, pp.393-399.
4. DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*. v.28, p.433-437, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000300013>.
5. FAGNANI, F. GUADAGNINI, R. A. SILVA, G. A. GUIMARÃES J.R. Degradação de cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados (POA). *Holos Environment*, v.13 n.1, p. 86, 2013.
6. LUCAS, M.S.; PERES, J.A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.
7. KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, p.78-82, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>
8. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel - Análise de Química Analítica. 6ª Ed. São Paulo: LTC, 462p, 2011.
9. NASCIMENTO, A. P. COSTA, I. M. LIMA, C.A.P. VIEIRA, F.F. Degradação fotocatalítica de corantes sintéticos: análise da influência de parâmetros operacionais. 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.
10. NIGAM, P. *et al.* Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, v. 72, n. 3, p. 219-226, 2000.
11. QUADROS, M. E.; HOINASKI, L.; SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Pará, 2008.
12. QUEIROZ, M.T.A. FERNANDES, C.M. ALVIM, L.B. COSTA, T.C. AMORIM, C.C. Produção Mais Limpa: Fenton Homogêneo no Tratamento de Efluentes Têxteis.
13. SIHAM AL-QARADAWI, SALMAN R. SALMAN, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 5991, pag.1-7, 2002.
14. SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, v.8, p.1-9, 2012.
15. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3, p. 83, 2004. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> Acesso em: 27/04/2012.