

Processos oxidativos avançados para remediação de corantes azo utilizados na indústria têxtil¹

Advanced oxidation processes for remediation of azo dyes used in the textile industry

Cátia Gil Maia

Enrico Saggioro

Anabela Sousa de Oliveira*

Josino C. Moreira

Luis F. Vieira Ferreira

Resumo

O objectivo deste trabalho visa avaliar a degradação fotocatalítica dos corantes azo Remazol Amarelo Ouro, Azul e Carbon RGB. Para tal foram avaliados os seguintes parâmetros: concentração de TiO₂, concentração do corante, efeito do H₂O₂, efeito do pH e da reciclagem de TiO₂. TiO₂ Degussa P25 foi testado em concentrações a partir de 0g L⁻¹ a 1 g L⁻¹. A concentração do corante foi de 30 mg L⁻¹ a 120 mg L⁻¹ e a concentração do peróxido de hidrogénio foi de 0.3x10⁻³ a 6x10⁻² mol L⁻¹. A variação do pH foi de 2 a 11 e de reciclagem de TiO₂ foi feita com 5 ciclos. As amostras foram tratadas durante duas horas com irradiação artificial (lâmpada de vapor mercúrio, 125W) e as amostras foram recolhidas aos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A fotodegradação das amostras foi seguida por espectroscopia UV-Vis. A eficiência da degradação fotocatalítica aumentou com o aumento da quantidade de TiO₂. O efeito do H₂O₂ foi benéfico para a degradação dos 3 corantes. Os resultados indicam que a degradação fotocatalítica depende da concentração de corante, da quantidade de fotocatalisador utilizado, irradiação UV vs tempo, do pH da solução e da concentração de peróxido de hidrogénio adicionado.

Palavras-chave: Degradação fotocatalítica, Fotocatálise Heterogénea, Semicondutores, TiO₂, Corantes Azo, Efluentes com corantes.

Abstract

The aim of this study was to evaluate the photocatalytic degradation of azo dyes, respectively Remazol Yellow Gold, Blue and Carbon RGB. The following parameters were evaluated: TiO₂ concentration, dye concentration, effect of H₂O₂, pH effect and recycling of TiO₂. TiO₂ Degussa P25 was tested at concentrations from 0g L⁻¹ to 1 g L⁻¹. The dye concentration was from 30 mg L⁻¹ to 120 mg L⁻¹ and the concentration of hydrogen peroxide was 0.3x10⁻³ to 6x10⁻² mol L⁻¹. The pH variation was from 2 to 11 and TiO₂ recycling was performed with 5 cycles. Samples were treated for two hours with artificial irradiation (125W mercury vapor lamp) and samples were collected at 0, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. The photodegradation of the samples was monitored by UV-Vis spectroscopy. The efficiency of photocatalytic degradation increased with increasing the amount of TiO₂. The effect of H₂O₂ was beneficial for the degradation of the three dyes. The results indicate that the photocatalytic degradation depends on the concentration of dye, the amount of photocatalyst used, UV irradiation vs time, the pH solution and concentration of hydrogen peroxide added.

Keywords: Photocatalytic Degradation, Heterogeneous Photocatalysis, Semiconductors, TiO₂, Azo dyes, Dye effluents.

¹ Trabalho apresentado no III Seminário de I&DT, organizado pelo C3i – Centro Interdisciplinar de Investigação e Inovação do Instituto Politécnico de Portalegre, realizado nos dias 6 e 7 de Dezembro de 2012.

Introdução

A utilização pelo Homem de substâncias corantes de origem animal, vegetal e mineral, tem mais de 20 000 anos, sendo testemunhada pelas pinturas rupestres realizadas por caçadores do período glacial encontradas em inúmeras cavernas. Estas substâncias, muitas vezes designadas apenas por corantes mas que incluem os corantes e os pigmentos, foram usadas para adorno pessoal, decoração de objectos, armas e utensílios, pinturas e principalmente tingimento dos têxteis com os quais cobriram o corpo e adornaram as habitações. Durante séculos, o Homem utilizou corantes naturais extraídos de flores, frutos, sementes, bagas, madeiras, raízes, insectos, moluscos, minerais, etc., sendo que a maior parte tinha cores pouco persistentes que desapareciam facilmente com a lavagem e/ou com a exposição à luz [1].

Os efluentes com cor têm vindo a ser produzidos desde a descoberta da técnica de tingimento. As primeiras tentativas de tingimento foram realizadas em escalas muito pequenas e os corantes utilizados, na altura, eram de origem natural e possuíam uma intensidade de cor limitada. Com o desenvolvimento da técnica de tingimento é óbvio que a escala de utilização de corantes e pigmentos foi aumentando, a natureza dos corantes foi sofrendo alterações, tendo como consequência um grande impacto ambiental resultando da sua utilização [2].

Hoje em dia, grandes quantidades de corantes são extensivamente utilizadas em etapas do processamento das indústrias têxteis. Assim, estas águas residuais quando descarregadas em rios ou estações de tratamento de esgotos público apresentam-se altamente contaminadas quando não são correctamente tratados, provocam sérios problemas de contaminação ambiental [3]. A classe de corantes azo representa 60% do que os corantes utilizados em todo o mundo, fundamentalmente, devido à capacidade dos seus grupos reactivos para se ligarem a fibras têxteis por ligação covalente [4]. O semiconductor de dióxido de titânio TiO_2 produz radicais hidroxilo que atacam rapidamente e não selectivamente as moléculas orgânicas mais recalcitrantes [5 - 7].

O objectivo deste trabalho visa avaliar os parâmetros operacionais sobre a degradação fotocatalítica dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e o Remazol Carbon RGB. Os parâmetros de fotodegradação foram avaliados segundo os

seguintes critérios: variação da concentração de TiO_2 , variação da concentração de corante, variação da concentração de H_2O_2 , variação do pH e da reciclagem de TiO_2 . As concentrações de TiO_2 Degussa P25 variaram de 0gL^{-1} a 1gL^{-1} . A concentração do corante foi de 30mgL^{-1} a 150mgL^{-1} e a concentração do peróxido de hidrogénio foi de 0.3×10^{-3} a $6 \times 10^{-2}\text{mol L}^{-1}$. A variação do pH foi de 2 a 11 e a reciclagem do TiO_2 foi realizada em 5 ciclos de 1 hora.

Materiais e Método Experimental

Materiais

Para preparar as soluções utilizaram-se balões volumétricos de 100 ml e pipetas de diferentes volumes. Para irradiar as amostras utilizou-se copos de 100ml, agitadores magnéticos estáticos e lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. Para filtrar as amostras utilizou-se, papel de filtro e para acertar o pH, papel indicador de pH.

A fotodegradação das amostras foi seguida por espectrofotometria UV-Vis, de forma a controlar a diminuição da absorção máxima de cada corante para as diferentes variações. Leram-se as amostras no espectrofotómetro de UV-Vis, em células de quartzo com 1 cm.

Reagentes

- Remazol Yellow Gold RGB (Dystar, Brasil)
- Remazol Blue RGB (Dystar, Brasil)
- Remazol Carbon RGB (Dystar, Brasil)
- Dióxido de Titânio (TiO_2) P25 Degussa ($M=79,87\text{g mol}^{-1}$)
- Peróxido de Hidrogénio
- NaOH
- HCl

Equipamentos

- Espectrofotómetro UV-VIS (Varian Cary Bio 100)
- Balança analítica de precisão com 4 casas decimais (OHAUS, AS120)
- Centrífuga (Sigma, 2K15)

- Agitador magnético (SBS, A06)
- Montagem de Filtração com trompa de água (Funil de Buchner, Kitasato)
- Radiómetro Cole Parmer (série 9811-50)
- Lâmpada de vapor de mercúrio 125W (Osram, HQL)

Irradiação de Amostras

Os reactores fotoquímicos geralmente são dotados de uma fonte de radiação UV e são projectados de forma a promover um tratamento contínuo ou em batelada. Neste trabalho para proceder à irradiação das amostras utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. A lâmpada foi instalada numa campânula com interior espelhado (Figura 1) que provavelmente garantiu algum aumento de luz reflectida. Na montagem utilizada a lâmpada encontrava-se a 45 cm de altura da bancada, o agitador magnético estava colocado debaixo do reactor, onde os copos com as amostras foram colocados a irradiar. Neste arranjo as soluções a tratar ficam a 20 cm da lâmpada de vapor de mercúrio. A distância da campânula e da lâmpada á bancada e aos copos foi testada de modo a permitir a máxima proximidade da lâmpada às amostras sem as sobreaquecer. A intensidade da lâmpada foi medida com um radiómetro Cole Parmer (série 9811-50) nos três locais onde são colocados os copos com as soluções a irradiar, e o seu valor médio é de 2,70 mW/cm².



Figura 1 Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W instalada no interior da campânula de interior espelhado.

Parâmetros avaliados na degradação do corante

De forma a estudar a degradação dos três corantes, sujeitámos estes corantes a diferentes estudos, nomeadamente variação da concentração de TiO_2 , variação da concentração de corante, variação do pH da solução, variação da concentração de peróxido de hidrogénio. Foi efectuado também o estudo da reciclagem de TiO_2 com uma solução deste corante e a simulação de um efluente real, em que se misturaram os três corantes.

Todas as amostras foram colocadas no escuro a agitar durante 40 minutos antes de irem a irradiar, com o objectivo de atingir o máximo de adsorção do corante na superfície do semiconductor.

As amostras foram tratadas durante duas horas com irradiação artificial (lâmpada de vapor mercúrio 125W) e as amostras foram colectadas aos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Todas as colheitas depois de centrifugadas e filtradas foram lidas no espectrofotómetro de UV-Vis.

Resultados e Discussão

Efeito da variação da concentração de Dióxido de Titânio

O comportamento do TiO_2 na degradação depende de diversos factores, tais como a sua concentração, a sua forma na reacção (visto que se pode encontrar em 3 diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brokite). A anatase é a forma mais activa do TiO_2 , porque possui elevada capacidade de absorver o oxigénio molecular e as formas ionizadas [8].

Para o estudo deste efeito foram utilizadas 6 concentrações de TiO_2 , 1, 0,1, 0,01, 0,0005, 0,0001 e 0 g L^{-1} para uma concentração de corante de 30 mg L^{-1} . O tempo de irradiação foi de 2 horas, tendo sido colectadas amostras nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos e os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.

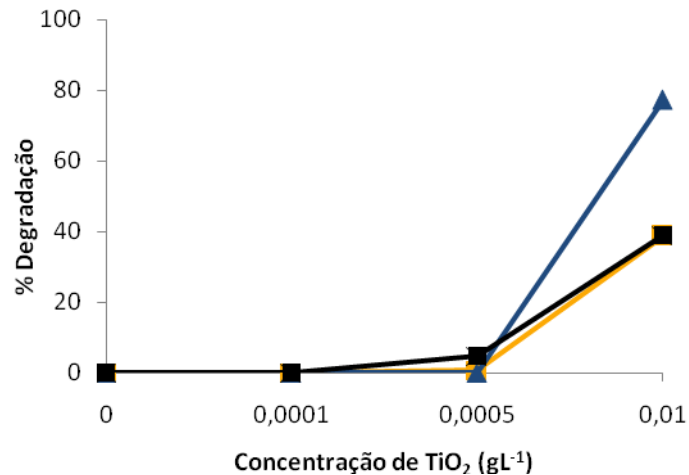


Figura 2 Efeito da Concentração de TiO₂ na Fotodegradação de 30 mgL⁻¹ de (▲) Remazol Amarelo Ouro RGB, (▲) Remazol Azul RGB e (■) Remazol Carbon RGB em 120 minutos de irradiação com 2.70 mW/cm² de poder de irradiação com uma lâmpada devapor de mercúrio de 125W .

Os resultados mostram que a partir de 0,01 gL⁻¹ de fotocatalizador adicionado já se obtêm percentagens de fotodegradação que variam entre 40 a 80%. Com concentrações superiores atingem-se sempre degradações em torno de 100%.

Efeito da variação da concentração do corante

Usaram-se 6 concentrações, de cada um dos corantes. As concentrações estudadas foram: 30, 50, 80, 100, 120, 150 mg L⁻¹. A concentração de TiO₂ utilizada foi de 0.1gL⁻¹, para todas as amostras e os resultados são apresentados na Figura 3.

Como se pode ver na figura, a eficiência do processo de fotodegradação diminui consideravelmente quando a concentração dos corantes em solução aumenta. Presume-se que à medida que se aumenta a concentração de corante mais moléculas serão adsorvidas na superfície do TiO₂. Quanto maior for a quantidade de moléculas adsorvidas, maior será a inibição à reacção de produção de radicais hidroxilo. Por outro lado, uma vez aumentada a concentração de corante, aumentando consideravelmente a coloração das soluções (e a sua absorvância), a radiação é portanto cada vez mais absorvida pelas moléculas de corante, impedindo que esta entre em contacto com o fotocatalisador, diminuindo assim a eficiência da fotodegradação [9].

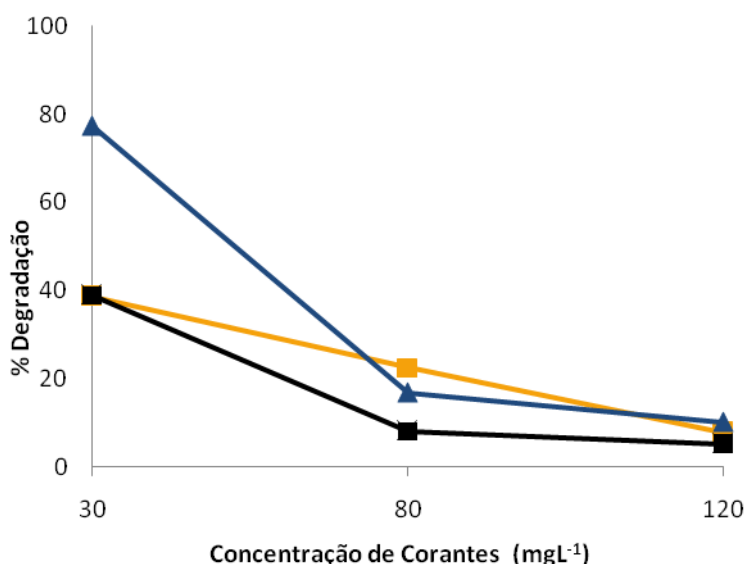


Figura 3 Efeito da Concentração Corante na Fotodegradação com 0,1 mgL⁻¹ de (■) Remazol Amarelo Ouro RGB, (▲) Remazol Azul RGB e (■) Remazol Carbon RGB em 120 minutos de irradiação com 2.70 mW/cm² de poder de irradiação com uma lâmpada devapor de mercúrio de 125 W.

Efeito da variação do pH

Para estudar o efeito do pH utilizou-se 100ml de 30 mg L⁻¹ de corante e 0,1g L⁻¹ de TiO₂. Os valores de pH estudados foram: 2, 4, 7, 9 e 11. Para acertar o pH utilizaram-se soluções 1N de HCl, para tornar a amostra ácida, e 1N de NaOH, para tornar a amostra básica. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.

De acordo com o poluente orgânico, um aumento do pH terá um efeito positivo ou negativo sobre a sua taxa de degradação e, conseqüentemente, sobre a taxa de mineralização a solução. O efeito do pH pode ser explicado pela carga da superfície do TiO₂, visto que o ponto de carga zero é de aproximadamente 5,6. [10]

Observou-se que para pH ácidos, 2 e 4, a degradação ronda os 70% para o Remazol Amarelo Ouro e Azul RGB. À medida que se aumenta o pH, verifica-se um decréscimo da % de degradação para cerca de 50%. Verificando-se esta % eficiente no tratamento, visto que em Portugal a Legislação permite, para a cor, Valores Máximos Admissíveis (VMA) de 20mgL⁻¹, se trabalhamos com uma concentração mínima de corante de 30 mgL⁻¹, e se degradamos cerca de 50% das amostras com pH mais elevados, obtemos concentrações inferiores ao exigido pelo VMA.

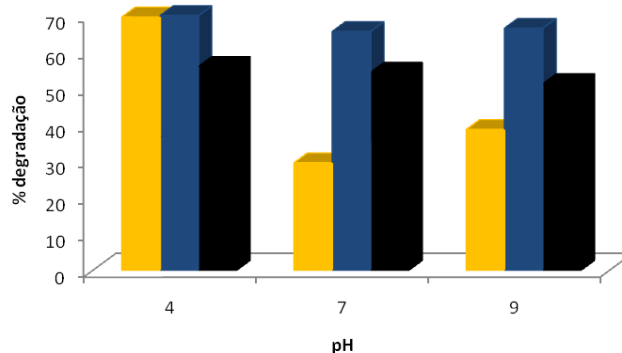


Figura 4 Efeito da Variação de pH na Fotodegradação com $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ de (—) Remazol Amarelo Ouro RGB, (—) Remazol Azul RGB e (—) Remazol Carbon RGB em 120 minutos de irradiação com $2,70 \text{ mW/cm}^2$ de poder de irradiação com uma lâmpada de vapor mercúri de 125 W.

Efeito da variação da concentração de Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2)

Para este estudo partiu-se de uma concentração inicial de corante de 30 mg L^{-1} , da qual se utilizou 100 ml para as diferentes concentrações de H_2O_2 e $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 . As diferentes concentrações de H_2O_2 utilizadas foram $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

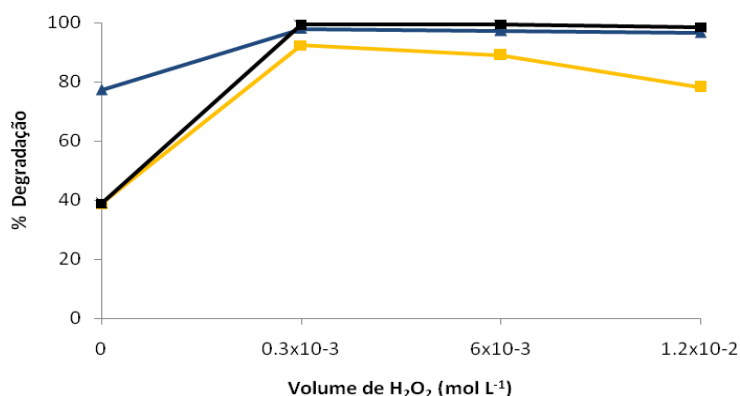


Figura 5 Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogénio na Fotodegradação com $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ de (—) Remazol Amarelo Ouro RGB, (—) Remazol Azul RGB e (—) Remazol Carbon RGB em 120 minutos de irradiação com $2,70 \text{ mW/cm}^2$ de poder de irradiação com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

O peróxido de hidrogénio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, o H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxilo (OH^\bullet) com reactividade inferior apenas ao flúor. A utilização do peróxido em grandes concentrações pode fazer com que haja uma

recombinação de dois radicais hidroxilo formando novamente H_2O_2 [11]. Observou-se que a adição de peróxido de hidrogénio em baixas concentrações teve efeito benéfico na eficiência da fotodegradação para todos os corantes em estudo.

Reciclagem do Dióxido de Titânio

Na realização deste estudo preparou-se 100 ml de solução com 30 mgL^{-1} dos diferentes corantes e 1 g L^{-1} de TiO_2 .

O tempo de irradiação foi de 1 hora e após este tempo a amostra foi filtrada em sistema de vácuo, onde a parte sólida ficou retida na membrana de celulose ($\varnothing = 47\text{mm}$), e a parte líquida foi recolhida em tubo de ensaio para ser lida posteriormente no espectrofotómetro.

Depois de separado o TiO_2 na membrana, foi colocado no excicador durante 2 horas para ser retirada toda a humidade. De seguida o TiO_2 foi raspado da membrana para ser utilizado novamente com outra amostra. Esta operação foi repetida por 5 ciclos e os resultados obtidos apresentam-se na Figura 6. Como se pode observar a eficiência do processo fotocatalítico diminui drasticamente após os primeiros ciclos de uso do fotocatalizador; no entanto o fim dos cinco ciclos ainda é possível obter taxas de fotodegradação da ordem dos 20%.

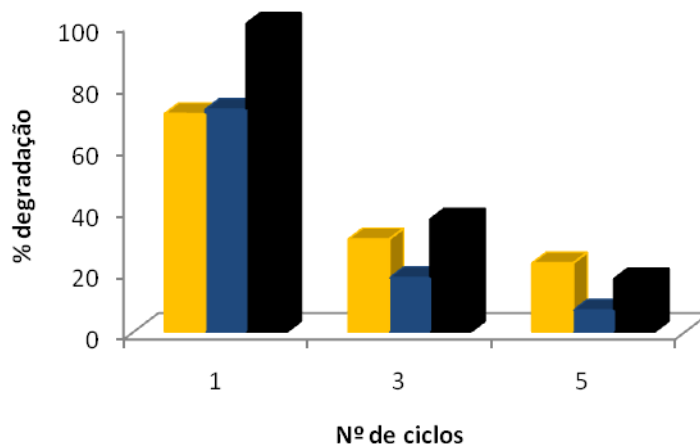


Figura 6 Efeito da reciclagem de 1 mgL^{-1} de TiO_2 na Fotodegradação de (■) Remazol Amarelo Ouro RGB, (■) Remazol Azul RGB e (■) Remazol Carbon RGB em 5 ciclos de irradiação de 1 hora com 2.70 mW/cm^2 de poder de irradiação com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

Conclusões

Concluimos que a degradação fotocatalítica do Remazol Yellow Gold RGB, do Remazol Blue RGB e do Remazol Carbon RGB através do TiO₂ foi atingida com sucesso. Os resultados indicam que a fotodegradação depende da concentração do corante, concentração de TiO₂, tempo de irradiação, solução de pH e concentração de H₂O₂

Agradecimentos: Os autores agradecem a Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) através do Projecto PTDC|QUI|70153\2006. E.M. Saggiaro agradece a Faperj e ENSP/FioCruz. J.C. Moreira agradece a Faperj e CNPq.

Referências Bibliográficas

- 1- Luís, P., Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Porto: FEUP (2009).
- 2- Morais, L., Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção. Tese de Mestrado em engenharia do Ambiente. Porto: FEUP (1996).
- 3- Zhainal Z., Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps *J. Harzd. Mater.*,125 (2005) 113-120.
- 4- Colpini L.M.S., Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method *Dyes and Pigments*. 76 (2008) p. 525-529
- 5- Muruganandham M., Swaminathan M., Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. *Dyes and Pigments*, 72 (2007) 137-143.
- 6- Oliveira A. S., Saggiaro E. M., Pavesi T., Moreira J. C., Vieira Ferreira L.F., "Solar Photochemistry for Environmental Remediation – Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment ", *Molecular Photochemistry – Various Aspects*, Intech 2012, in press.
- 7 – Xavier L.F.W., Moreira I.M.N.S., Higarashi M.M., Moreira J.C., Vieira Ferreira L.F., Oliveira A.S. "Fotodegradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em placas de sílicas impregnadas com dióxido de titânio", *Química Nova*, **28** (2005) 409 – 413
- 8 - Teixeira, C.P.A.B., Jardim, W.F., Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos. Caderno temático V. 3, Unicamp, (2004)

9 - Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 157 (2003) 111–116.

10 - Saggiaro E., Oliveira A.S., Pavese T., Maia C., Vieira Ferreira L.F., Moreira J.C., Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of model textile wastewaters containing azo dyes, Molecules, 16 (2011) 10370-10386

11 - Silva, T. C. F., Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose Kraft branqueada. Dissertação de Pós-Graduação em Agroquímica. Minas Gerais, Brasil 2007.

Notas sobre os autores

Cátia Gil Maia

catiagmaia@gmail.com; catiagmaia@sapo.pt

Bolseira de Investigação/Aluna de Mestrado Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do IP Portalegre
Licenciada em Engenharia do Ambiente pela Escola Superior Agrária de Beja em 2008

Enrico Saggiaro

Saggi_br@hotmail.com

Doutorando em Saúde Pública e Meio Ambiente - Toxicologia Ambiental no Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasil (J.C. Moreira / A.S. Oliveira)
Bacharel em Farmácia pela Universidade Federal de Juiz de Fora, 2009

Anabela Sousa de Oliveira*

asoliveira@estgp.pt; asoliveira@ist.utl.pt

Professora Coordenadora, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Portalegre, Portalegre, Portugal

Centro Interdisciplinar de Investigação e Inovação, C3i, do Instituto Politécnico de Portalegre
Grupo de Fotoquímica de Superfícies no Centro de Química-Física Molecular e no Instituto de Nanociências e Nanotecnologias (Laboratório Associado) do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

Pós-Doutoramento: Fundação Oswaldo Cruz, Brasil / Instituto Superior Técnico (J.C. Moreira, L.F. Vieira Ferreira), 2007-2008, Instituto Superior Técnico (L.F. Vieira Ferreira), 2001 - 2003,

Instituto Superior Técnico / Loughborough University, Reino Unido (L.F. Vieira Ferreira / F. Wilkinson), 1997 - 2000

Doutoramento em Engenharia Química pelo Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal (L.F. Vieira Ferreira), 1997

Licenciada em Engenharia Química – Ramo de Química Aplicada pelo Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 1990

Josino C. Moreira

josinocm@fiocruz.br

Tecnologista sênior da Fundação Oswaldo Cruz – Pesquisador do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, Brasil

Doutorado em Química pela Loughborough University, Loughborough, Reino Unido (A. Fogg), 1991

Mestrado em Química Analítica pela Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Brasil, 1977

Bacharel em Farmácia pela Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil 1967

Luis F. Vieira Ferreira

luisfilipevf@ist.utl.pt

Professor Associado Agregado (1999), Responsável pelo Grupo de Fotoquímica de Superfícies no Centro de Química-Física Molecular e no Instituto de Nanociências e Nanotecnologias (Laboratório Associado) do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

Pós-Doutoramento, Loughborough University, Reino Unido (F. Wilkinson), 1987

Doutoramento em Engenharia Química pelo Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal (J. Conte), 1983

Licenciado em Engenharia Química pelo Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 1972