

ESTUDO COMPARATIVO DA DEGRADAÇÃO AVANÇADA DE CORANTE ÍNDIGO VIA PROCESSOS FOTOASSISTIDOS E DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

Julie Anne Holanda AZEVEDO (1); Mira Raya Paula de LIMA (1); Bruno César Barroso Salgado (2); Kelly Araújo Rodrigues PESSOA (3); Rinaldo dos Santos ARAÚJO (3)

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, 60411-220, Fortaleza – CE – Brasil, Fone: (85) 33073611, e-mail: julie.cefetce@yahoo.com.br,

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/Campus Maracanaú, e-mail: brunocesar@ifce.edu.br,

(3) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental, e-mail: rinaldo@ifce.edu.br.

RESUMO

O descarte de efluentes em corpos hídricos por indústrias têxteis é objeto de estudo de muitos cientistas, uma vez que as moléculas corantes usadas nos processos de tingimento possuem estruturas complexas e são, na sua maioria, carcinogênicas. Muitos métodos são empregados no tratamento destes efluentes, porém alguns apresentam baixa eficiência, tornando-os economicamente inviáveis. A fotocatalise combinada ao uso de materiais nanoestruturados surge como uma alternativa ao tratamento das águas residuárias têxteis, possibilitando a mineralização de moléculas corantes, as quais são convertidas em moléculas mais simples, como água e gás carbônico. Neste trabalho é feita uma comparação entre os processos avançados de fotocatalise homogênea (UV e UV/H₂O₂) e heterogênea (FCH) com óxido de ferro (Fe₂O₃) e material mesoporoso Fe-MCM-41 na degradação do corante índigo carmim em meio aquoso e a temperatura ambiente. No geral, os resultados obtidos mostraram a seguinte ordem de degradação: FCH/Fe-MCM-41 (96,5%) > FCH/Fe₂O₃ (72,6%) > UV/H₂O₂ (65,2%) > UV (60,5%).

Palavras-chave: corante índigo, processos fotoassistidos, catálise heterogênea, materiais mesoporosos.

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil utiliza uma elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias com altas cargas de surfactantes, sais dissolvidos, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente na forma de moléculas corantes complexas, o que gera sérios problemas ambientais (SALGADO et al., 2008; NEAMTU et al., 2002; ROTT e MINKE, 1999).

O Brasil é o quinto maior produtor têxtil do mundo, sendo o 2º maior produtor do corante índigo. Em virtude desse contexto, é necessário a procura de tecnologias promissoras para solucionar o problema de contaminação decorrente dos efluentes gerados, visando o descarte dos mesmos dentro dos parâmetros estabelecidos pelas normas governamentais. No Brasil, a resolução CONAMA Nº 357/05 estabelece padrões e condições de lançamento de efluentes, podendo os mesmos ser dispostos direta ou indiretamente nos corpos hídricos após tratamento e adequação aos padrões estabelecidos.

Os tratamentos convencionais (coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, precipitação, degradação biológica, etc.) vêm sendo frequentemente empregados, apesar de não serem destrutivos e exigirem um pós-tratamento para eliminação dos resíduos e co-produtos gerados. Já na fotocatalise, o composto não é apenas transferido de fase, sendo transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial poluente inferior) através de reações de degradações que envolvem espécies intermediárias fortemente oxidantes, os chamados radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre os principais mecanismos podem-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido/ferroso (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como óxido de zinco, óxido de alumínio e dióxido de titânio, dentre outros (fotocatalise heterogênea) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Além dos óxidos, outros catalisadores também são usados na fotocatalise heterogênea, destacando-se as peneiras mesoporosas, pertencentes à família M41S, as quais possuem elevada área superficial e poros entre 2 e 10 nm de diâmetro. A estrutura designada MCM-41 pode ainda ser dopada com outros elementos químicos, como, por ex., o Al, Ti, Fe, Zr; o que permite a obtenção de sólidos cristalinos com elevadas propriedades ácidas ou redox para aplicações em processos catalíticos industriais (ARAÚJO, 2005).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de degradação a temperatura ambiente do corante índigo via processos oxidativos em fase homogênea (UV e UV/H₂O₂) e heterogênea (UV/H₂O₂/Fe₂O₃ e UV/H₂O₂/Fe-MCM-41).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O corante Índigo Carmim

O índigo carmim é um corante azul sintético utilizado nas indústrias têxtil; alimentícia; de cosméticos; e em aplicações na medicina, como auxílio em diagnósticos (por exemplo, em testes de função renal) além de ser utilizado como indicador em química analítica (OTHMAN et al., 2006). No homem, o corante índigo carmim provoca irritação na parede gastrointestinal, náuseas, vômitos, diarreia, irritação ao trato respiratório, tosse e falta de ar (LAKSHMI et al., 2006).

2.2 Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs caracterizam-se pela geração de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), espécies cuja capacidade oxidativa é bastante elevada. Esses radicais convertem grande parte dos contaminantes orgânicos em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos. Radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser produzidas por meio de reações envolvendo fortes agentes oxidantes, como o ozônio (O₃), o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou semicondutores, como o óxido de titânio (TiO₂), o óxido férrico (Fe₂O₃), o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de alumínio (Al₂O₃), dentre

outros. Na presença de catalisadores sólidos, os POAs são comumente denominados de processos heterogêneos, nas demais situações, são designados de homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.2.1 Os POAs Homogêneos

Neste caso, estão enquadrados os processos fotolíticos, fotoquímicos e Fenton. No processo fotolítico, a luz UV é a única fonte degradativa existente no meio e sua eficiência é menor quando comparada aos outros processos. A fotocatalise homogênea ou processo fotoquímico (sistema UV/H₂O₂) se utiliza da luz UV e do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para destruir compostos orgânicos presentes na água. A radiação ultravioleta produz uma fissão homolítica do peróxido de hidrogênio resultando em radicais hidroxilos (·OH), conforme a equação 1:



Na reação Fenton, a geração dos radicais hidroxilos (·OH) é feita pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo ferro em meio ácido (pH 2 a 3).

2.2.2 A Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea vem atraindo o interesse de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO₂) por luz solar ou artificial.

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. Estas lacunas 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 subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (MORAIS, 2005).

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO₂ iluminado com luz UV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998, BICKLEY et al., 1991, SANTANA e MACHADO, 2002).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Nos processos fotoassistidos utilizou-se como fonte de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda λ de 200 a 280 nm) inserida no interior de um reator cilíndrico em vidro, recoberto com papel laminado, com volume reacional útil de 200 mL. A intensidade luminosa resultante foi de aproximadamente 17,7 mW/cm². Peróxido de hidrogênio 30% foi usado como fonte de radicais hidroxilos (·OH).

3.2 Síntese

O procedimento de síntese foi realizado de acordo com a metodologia descrita por 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 (*template*), ácido clorídrico e água na proporção molar de 0,27:0,02:36,3. A fonte de ferro (FeCl₃) 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 desidratação e posteriormente foi calcinado em forno mufla a 650 °C durante 6h sob atmosfera natural para eliminação do *template*.

3.3 Ensaios de Degradação/Descoloração

Nos experimentos realizados em fase homogênea utilizou-se peróxido de hidrogênio em uma concentração de 0,02 mmol/L e intensidade luminosa de 17,7 mW/cm². Na fase heterogênea utilizou-se a mesma concentração de peróxido de hidrogênio, a mesma intensidade luminosa e adicionou-se 100 mg dos catalisadores Fe-MCM-41 (mesoporoso) e Fe₂O₃ (microporoso) em suspensão, separadamente. Os Estudos foram conduzidos sob temperatura ambiente (27 °C) em meio aquoso contendo o corante índigo carmim a uma concentração de 20 mg/L.

O acompanhamento da cinética reacional foi feito coletando-se alíquotas nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular a 610 nm, máximo comprimento de absorção do corante. O Sistema foi mantido sob agitação magnética branda a fim de favorecer a homogeneização.

3.4 A cinética de degradação

A descrição cinética da degradação da solução aquosa de índigo carmim via processos homogêneos fotoassistidos e de fotocatalise heterogênea foi feita utilizando o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem descrito por Chan e Chu (2003) conforme a equação 2:

$$\frac{a_1}{a_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad [\text{Eq. 02}]$$

Onde: a_1 corresponde a absorbância da solução remanescente após tratamento oxidativo, a_0 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 de oxidação em estudo (min⁻¹).

4 RESULTADOS

Rendimentos mássicos de aproximadamente 86,5% do material Fe-MCM-41 foram obtidos a partir do procedimento de síntese aplicado. As principais propriedades analisadas para caracterização textural do sólido foram: área superficial de 800,8 m²/g, parâmetro de rede (a_0) de 37,9 Å; diâmetro de poro de 39,4 Å e acidez superficial de 0,38 mmol n-C₄H₉NH₂/g. Detalhes desta caracterização podem ser encontrados em Araújo et al., (2008).

As porcentagens de descoloração/degradação do corante a partir da aplicação dos processos oxidativos avançados estão apresentados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Taxas de descoloração/degradação para o índigo carmim segundo os processos oxidativos em fase homogênea e heterogênea. $C_0 = 20$ mg/L, $T = 27^\circ\text{C}$, $I_0 = 17,7$ mW/cm², catalisador = 100 mg.

Processo	Degradação (%)
Fotocatalítico Homogêneo (UV)	60,5
Fotocatalítico Homogêneo (UV/H ₂ O ₂)	65,2
Fotocatalítico Heterogêneo (UV/H ₂ O ₂ /Fe ₂ O ₃)	72,6
Fotocatalítico Heterogêneo (UV/H ₂ O ₂ /Fe-MCM-41)	96,6

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, observam-se maiores percentuais de remoção do corante nos sistemas heterogêneos que nos sistemas homogêneos. A maior eficiência de degradação foi atingida no sistema heterogêneo contendo a nanoestrutura (Fe-MCM-41), seguida pelo sistema heterogêneo contendo Fe₂O₃ e pelos sistemas homogêneos fotoquímico (UV/H₂O₂) e fotolítico (UV), respectivamente. A elevada eficiência obtida no sistema contendo a nanoestrutura (Fe-MCM-41) pode ser atribuída à possível ocorrência de um processo de adsorção associado ao processo de oxidação ou a uma maior produção de radicais hidroxilos (•OH) catalisada pela presença da espécie (Fe-MCM-41).

Na Figura 1 estão apresentados os perfis cinéticos dos ensaios de degradação/descoloração do corante índigo carmim via processos oxidativos avançados em fase homogênea e em fase heterogênea.

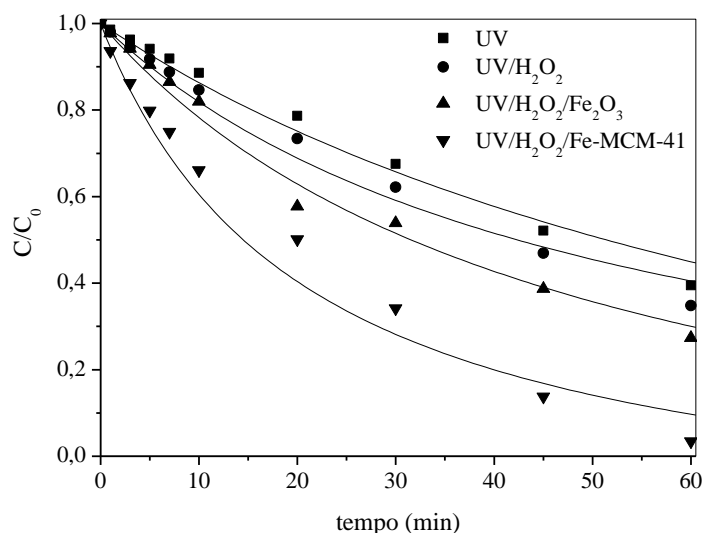


Figura 1 – Perfis cinéticos de degradação do corante índigo carmim via processos oxidativos avançados a 27°C. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02 \text{ mmol/L}$, $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 \text{ mg}$. $\text{Fe-MCM-41} = 100 \text{ mg}$.

A Tabela 2 apresenta os resultados da modelagem cinética segundo Chan e Chu para os estudos de oxidação avançada realizados.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da degradação de corante índigo carmim segundo os processos oxidativos em fases homogênea e heterogênea.

Processos	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$
Fotocatalítico Homogêneo (UV)	0,015	1,39
Fotocatalítico Homogêneo (UV/ H_2O_2)	0,021	1,09
Fotocatalítico Heterogêneo (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$)	0,026	1,25
Fotocatalítico Heterogêneo (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe-MCM-41}$)	0,058	1,23

Ao analisar as constantes obtidas a partir da modelagem de Chan e Chu (2003), observa-se que os processos de fotocatalise heterogênea na presença de Fe-MCM-41 e na presença de Fe_2O_3 possuem as melhores cinéticas reacionais, sendo a constante ($1/\rho$) do processo fotocatalítico heterogêneo em presença Fe-MCM-41, cerca de 3,8 vezes maior do que a encontrada no processo fotocatalítico (UV) e cerca de 2,2 vezes superior a observada no processo heterogêneo com Fe_2O_3 . Com relação à capacidade oxidativa ($1/\sigma$), os valores obtidos foram semelhantes, indicando mecanismos reacionais de mesma natureza.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, pode-se constatar que a utilização da nanoestrutura Fe-MCM-41 na fotocatalise heterogênea torna o processo heterogêneo bastante promissor para a degradação do corante índigo carmim. A remoção de corante, neste caso, é superior a 95%.

Além da efetiva degradação, as cinéticas obtidas nos processos fotoquímicos heterogêneos se mostraram bastante favoráveis quando comparadas aos sistemas homogêneos, com valores de constante cinética de primeira ordem entre 0,026 e 0,058 min^{-1} .

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, R. S. **Alumino e titanossilicatos mesoporosos para aplicações na fase líquida em processos de catálise e adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos.** Tese (Doutorado em química inorgânica) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2005.

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** 108, 213-222, 2008.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry** 92, 1, 178-190, 1991.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere** 51, 305-311, 2003.

COOPER, C.; BURCH, R. Mesoporous materials for water treatment processes. **Water Research** 33, 18, 3689-694, 1999.

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** 90, 710-720, 2009.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 229 f. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, UFPR, Curitiba, 2005.

NEAMTU, M. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments** 53, 93-99, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova** 21, 1, 69-72, 1998.

OTHMAN, 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** 299, 95-102, 2006.

ROTT, U.; MINKE, R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. **Water Science and Technology**, 40, 1, 137-144, 1999.

SALGADO, B. C. B. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via Processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14, 1, 1-8, 2008.

SANTANA, S. V.; MACHADO, N. R. C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅ sob irradiação visível. **Acta Scientiarum** 24, 6, 1681-1686, 2002.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, UNICAMP-SP, 3, 2004.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido durante a execução do trabalho.