

0865 – PQ3 – 178

**INFLUÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE A
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE MISTURAS DE
CORANTES TÊXTEIS E DE EFLUENTES TÊXTEIS**

E. T. Soares¹, J. F. Paranhos¹; M. A. Lansarin^{1*}, C. C. Moro²

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Eng. Luiz Englert s/n. CEP 90040-040. Porto Alegre, RS – Brasil

Telefone: (xx-51) 3316-3952 – Email*: marla@enq.ufrgs.br

2- Laboratório de Sólidos e Superfícies. IQ/UFRGS. Cx Postal 15003 – CEP 91501-970. Porto Alegre, RS-Brasil.

Telefone: (xx-51) 3316-7219.

RESUMO – A degradação fotocatalítica de corantes catiônicos (amarelo acrílico e vermelho astrazon), individualmente e em mistura, foi estudada em um reator batelada, tendo TiO₂ P-25 (Degussa) como catalisador e uma lâmpada de luz negra. Foi avaliada a influência da presença de peróxido de hidrogênio na degradação dos corantes e, posteriormente, de uma amostra de efluente têxtil real. Pode-se observar que estes corantes catiônicos em solução aquosa são degradados por fotocatalise aproximadamente com a mesma velocidade que suas misturas. Por outro lado, a adição de peróxido, em quantidades sucessivamente maiores, resultou em um aumento na velocidade de degradação até a concentração de 4,2 mmol L⁻¹, valor a partir do qual ocorre uma redução desta velocidade. Quando o peróxido de hidrogênio foi aplicado na degradação fotocatalítica do efluente têxtil, obteve-se um significativo aumento na velocidade de degradação, reduzindo-se de 60 para 30 minutos o tempo necessário para a adequação do efluente ao padrão de descarte.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise heterogênea; TiO₂, corantes, peróxido de hidrogênio.

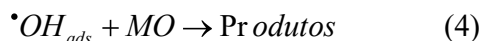
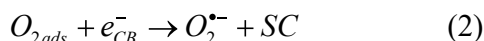
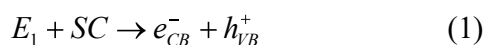
ABSTRACT – The photocatalytic degradation of cationic dyes (acrylic yellow and astrazon red), by itself or in mixtures was studied in a slurry laboratory reactor, with catalyst TiO₂ P-25 from Degussa, and an UV radiation source. Hydrogen peroxide was evaluated as an auxiliary in the degradation of a mixture of the dyes and afterward, in a real textile wastewater. It was observed that this cationic dyes, when in aqueous solution, have the same photocatalytic degradation rate as it mixtures. On the other hand, addition of hydrogen peroxide in increasing quantity up to 4.2 mmol L⁻¹ has as consequence an increase in the degradation rate. Above this value the degradation rate was slower. Application of the hydrogen peroxide in the photocatalytic degradation of the textile wastewater showed significant increase in the degradation rate, reducing from 60 to 30 minutes the time of reaction to adequate de wastewater for disposal.

* Autor para o qual de ser remetida à correspondência.

1. INTRODUÇÃO.

A contaminação dos suprimentos de água por moléculas orgânicas é um problema crescente, principalmente porque muitas dessas moléculas não são degradadas pelos métodos tradicionais de tratamento de efluentes (Gogate e Pandit, 2004; Matthews, 1991). Esse problema é agravado com o desenvolvimento da indústria têxtil, uma vez que muitos desses contaminantes são corantes usados neste ramo de atividade (Guaratini e Zanoni, 2000). Uma alternativa para a degradação de corantes é a fotocatalise, um processo que compõe a classe dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

O que caracteriza as reações químicas foto ativadas presentes na fotocatalise é o mecanismo de radical-livre. Quando o catalisador é iluminado por um fóton, com um comprimento de onda maior do que a diferença entre sua banda de valência (VB) e a de condução (CB), um elétron é promovido, criando um par elétron-lacuna. Essa vacância positiva reage com a água adsorvida na superfície gerando o radical $\cdot\text{OH}$, o qual apresenta grande potencial para oxidar moléculas orgânicas, como mostrado nas Equações 1, 2, 3 e 4.



Sendo que “ E_1 ” representa o fóton que inicia a reação, SC representa o catalisador utilizado, “ e_{CB}^- ” e “ h_{VB}^+ ” são, respectivamente, o elétron e a lacuna, formados na partícula do catalisador, “ $\cdot OH_{ads}$ ” representa o radical

hidroxila, com um grande potencial de oxidação em meio aquoso e “ MO ” representa moléculas orgânicas passíveis de oxidação química. (Gogate e Pandit, 2004, Baran *et al.*, 2003, Hua *et al.*, 2003, Ma e Yao, 1999, Wu e Zhang, 1998).

Uma maneira de aumentar a velocidade dessa oxidação química é a adição de H_2O_2 como auxiliar a diversos POAs (Schrank, *et al.*, 2005, Yokoyama, *et al.*, 2005, Gogate e Pandit, 2004a, Gogate e Pandit, 2004b, Ince 1999). A radiação UV “quebra” moléculas de peróxido, dando origem a dois radicais hidroxila, como mostrado na Equação 5.



Quando o Processo Oxidativo Avançado em questão é a fotocatalise heterogênea, a literatura propõe que o peróxido de hidrogênio, não só produz radicais $\cdot\text{OH}$, como também atua como um receptor de elétrons mais eficiente que o oxigênio dissolvido, como mostrado na Equação 6 (Daneshvar, *et al.*, 2004, Sauer, *et al.*, 2002).



Assim o peróxido, além de oferecer uma rota auxiliar a Equação 2 para a remoção dos elétrons da banda de condução do catalisador, oferece uma outra rota para a formação de radicais $\cdot\text{OH}$.

No presente trabalho avaliou-se a degradação fotocatalítica de misturas de corantes têxteis (dois corantes catiônicos de interesse industrial: amarelo acrílico e vermelho astrazon), bem como a influência da presença de peróxido de hidrogênio como oxidante auxiliar. Na seqüência, avaliou-se a degradação de uma

amostra de efluente de uma indústria têxtil da região metropolitana de Porto Alegre, RS. Este estudo dá continuidade a trabalhos anteriores (Soares, *et al.*, 2005; Soares, *et al.*, 2004), nos quais as variáveis de operação para a degradação de corantes catiônicos foram avaliadas usando-se corantes catiônicos (rodamina B, amarelo acrílico, vermelho astrazon e azul acrílico), além do mesmo efluente têxtil industrial. As conclusões referentes à temperatura ótima de operação (40-50°C), pH mais apropriado para contaminantes catiônicos (entre 6 e 10), melhor concentração de catalisador para o reator empregado ($0,3\text{gL}^{-1}$), serão usadas como comparação e ponto de partida.

2. EXPERIMENTAL

O catalisador usado foi o óxido de titânio (TiO_2) P-25, com um tamanho de partícula de 30 nm e uma área superficial de $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, fornecido pela empresa Degussa. Como fonte de radiação UV foi escolhida uma lâmpada de luz negra de 27 W, pois esse tipo de lâmpada emite radiação na faixa do UV-próximo, entre 320 e 400 nm, com um máximo em 352 nm, ou seja, na faixa ótima para o TiO_2 (Zhao, *et al.*, 1998).

Os ensaios foram realizados em um reator batelada, com o catalisador em suspensão, dotado de agitação, aeração e camisa para controle da temperatura, cujo diagrama pode ser visto na Figura 1.

As variáveis de operação foram escolhidas com base em resultados anteriores (Soares, *et al.*, 2004), sendo a temperatura e concentração de catalisador, respectivamente, 40°C e $0,3\text{ g L}^{-1}$.

Todos os experimentos foram realizados sob agitação e aeração. O reator era mantido durante uma hora, depois de carregado,

operando no escuro, para que o equilíbrio referente à adsorção das moléculas orgânicas pelo catalisador fosse atingido. A coleta das amostras era feita por um sistema composto por seringa e cateter, seguida de centrifugação para a remoção de TiO_2 . Durante um ensaio eram coletadas cinco amostras de 4 ml havendo, portanto, variação de volume do sistema reacional inferior a 3%, a qual foi ignorada. As amostras dos corantes catiônicos de uso industrial e do efluente têxtil foram fornecidas pela empresa têxtil. O hidróxido de sódio usado para a correção do pH possui grau de reagente PA. Toda a água usada foi previamente destilada e deionizada.

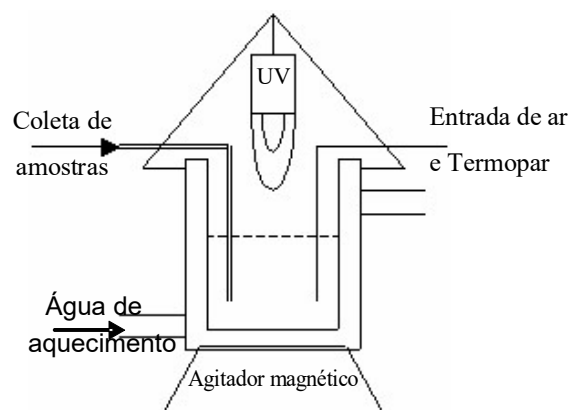


Figura 1 – Diagrama esquemático do reator fotocatalítico utilizado.

A medida da remoção de cor das soluções dos corantes catiônicos foi acompanhada por espectrofotometria, sempre no máximo de absorbância de cada corante, ou através da redução da área do espectro de absorbância na faixa do visível (400 a 700 nm) para as misturas de corantes e para o efluente real. O volume reacional foi de 800 mL para os corantes, e de 600 mL para o efluente. Trabalhou-se sempre com pH igual a 8.

Foram avaliadas amostras coletadas durante um dia de operação na saída da lagoa de estabilização da indústria têxtil.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os primeiros ensaios foram realizados com o objetivo de determinar a velocidade de degradação de cada corante, individualmente, em solução aquosa. A partir dos dados de adsorção em função do tempo, usando-se uma curva de calibração e assumindo-se cinética de pseudoprimeira ordem, foi possível construir a Figura 2. Nela pode-se observar que os corantes amarelo acrílico e vermelho astrazon apresentam taxas de reação muito próximas: $11,3 \cdot 10^{-3}$ e $11,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Uma descrição mais detalhada do tratamento dispensado aos dados pode ser encontrada na literatura (Soares, *et al.*, 2004).

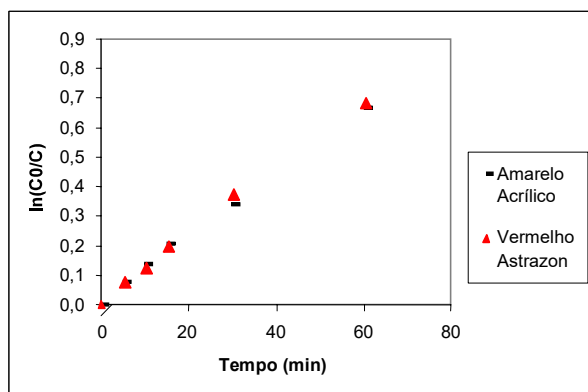


Figura 2 – Cinética da degradação dos corantes catiônicos (Temp.=40°C; pH=8; Conc. de catalisador=0,3 g L⁻¹).

Na Figura 3 apresenta-se a cinética da remoção de cor para as misturas dos dois corantes, sendo a primeira solução uma mistura contendo 4 mg L⁻¹ de amarelo acrílico e 16 mg L⁻¹ de vermelho astrazon, a segunda contendo 10 mg L⁻¹ de cada corante e a terceira contendo 16 mg L⁻¹ de amarelo acrílico e 4 mg L⁻¹ de

vermelho astrazon. Pode-se observar um comportamento semelhante para as três diferentes misturas de corante.

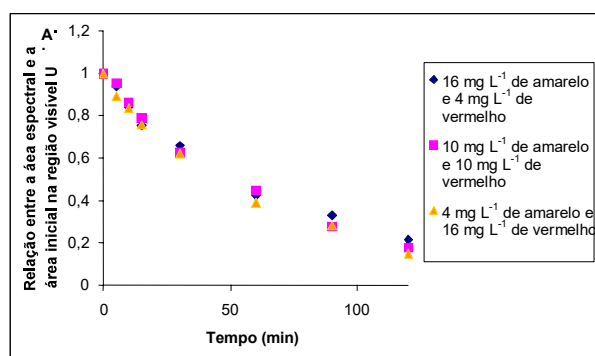


Figura 3 – Cinética da remoção de cor das misturas dos corantes têxteis (Temp.=40°C; pH=8; Conc. de catalisador=0,3 g L⁻¹)

A Figura 4 permite comparar os valores das velocidades de reação para uma cinética de pseudoprimeira ordem para a degradação dos corantes individuais ou em mistura. Observa-se que ocorre um leve aumento na velocidade da reação quando a concentração relativa do corante vermelho astrazon aumenta. Entretanto, esse aumento encontra-se na faixa do erro experimental.

3.1 Influência da presença de H₂O₂

O efeito da adição de quantidades sucessivamente maiores de peróxido de hidrogênio na velocidade de degradação de uma mistura de corantes (10 mg L⁻¹ de amarelo acrílico e 10 mg L⁻¹ de vermelho astrazon) pode ser visualizado na Figura 5. Observa-se um máximo para uma concentração de H₂O₂ de 4,2 mmol L⁻¹. Comparando-se a situação sem H₂O₂ com a concentração ótima de peróxido (4,2 m.mol L⁻¹) verifica-se um aumento de quase 180% na constante de pseudoprimeira ordem.

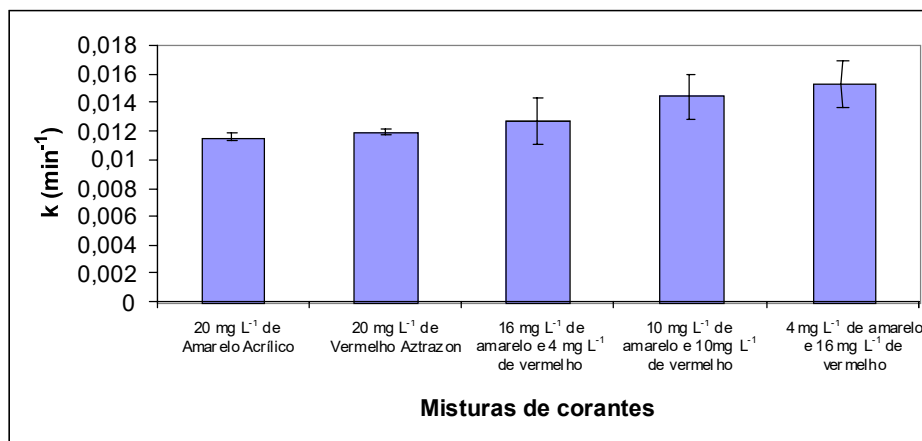


Figura 4 – Velocidade de reação para a degradação de misturas de corantes catiônicos (Temp.=40°C, pH=8 e Conc. de catalisador=0,3 g L⁻¹).

Esse comportamento, especialmente a existência de um máximo, já foi relatado na literatura (Daneshvar, *et al.*, 2004, Sauer, *et al.*, 2002). Com o aumento da quantidade de peróxido ocorre tanto a competição entre o H₂O₂ e os corantes pela adsorção no catalisador, quanto o consumo de radicais hidroxila, como mostrado na Equação 6. Ambas situações levam à redução dos efeitos positivos causados pela “quebra” do peróxido em radicais [•]OH e pela melhor retirada dos elétrons presentes na banda de condução.

Portanto, torna-se necessária em processos fotocatalíticos, bem como em POAs que utilizam H₂O₂ como oxidante auxiliar, a determinação da concentração ótima do peróxido, obtendo-se assim um máximo aproveitamento dos meios empregados, ou seja, catalisador e radiação UV (Daneshvar, *et al.*, 2004).



3.2 Remoção de cor do efluente industrial

Os resultados da remoção da cor do efluente têxtil, proveniente da lagoa de estabilização, sem a presença de H₂O₂, são mostrados na Figura 6. Pode-se observar que o processo fotocatalítico foi eficiente na redução da área espectral na região do visível, e conseqüentemente da cor do efluente. Em 240 minutos não há mais cor.

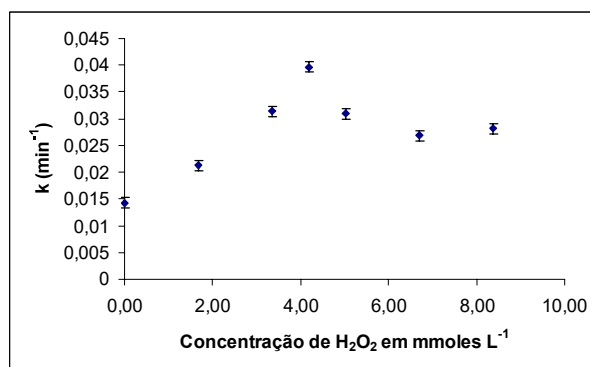


Figura 5- Influência da concentração de H₂O₂ sobre a velocidade de degradação das misturas de corantes (Temp.=40°C, pH=8 e Conc. de catalisador=0,3 g L⁻¹).

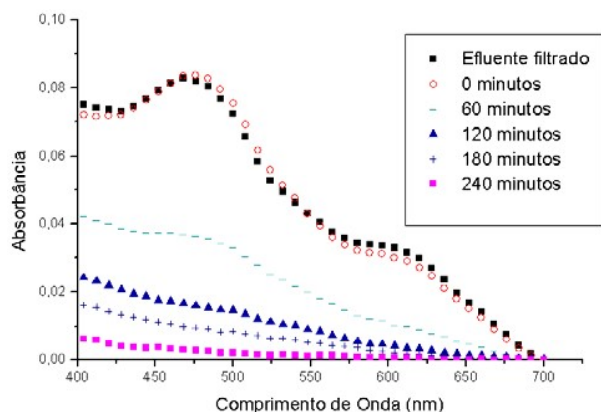


Figura 6 – Remoção de cor do efluente têxtil (Temp.=40°C, pH=8 e Conc. de cat.=0,3 g L⁻¹).

Na Figura 7 observa-se a redução do espectro de absorbância do efluente, desta vez na presença de uma concentração de H₂O₂ de 4,2 mmol L⁻¹, valor aqui considerado ótimo para corantes catiônicos. Pode-se observar que a adição de peróxido resulta em uma remoção de cor mais rápida, atingindo em 45 minutos resultado semelhante ao obtido após 240 minutos de reação sem peróxido.

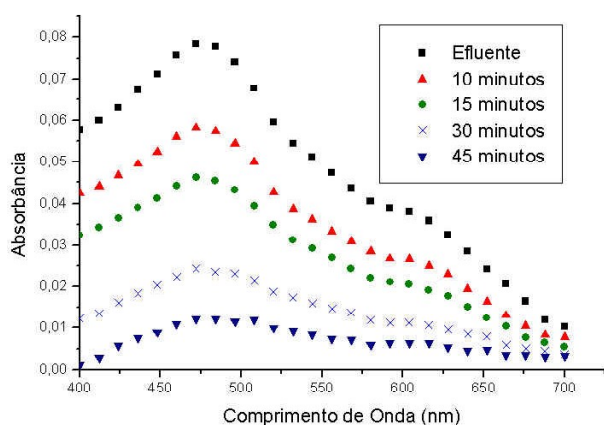


Figura 7 – Remoção de cor do efluente têxtil (Temp.=40°C, pH=8, Conc. de catalisador=0,3 g L⁻¹ e Conc. de H₂O₂=4,2mmol L⁻¹).

Esse aumento na velocidade da remoção de cor pode ser visualizado na Figura 8. Nela encontra-se a redução da área espectral na região do visível com o passar do tempo, para duas situações: processo fotocatalítico e processo fotocatalítico auxiliado pelo H₂O₂. Quando os valores de concentração são usados para o cálculo da velocidade da remoção de cor, ajustada a uma cinética de pseudoprimeira ordem, observa-se um aumento de 230% com a adição do peróxido.

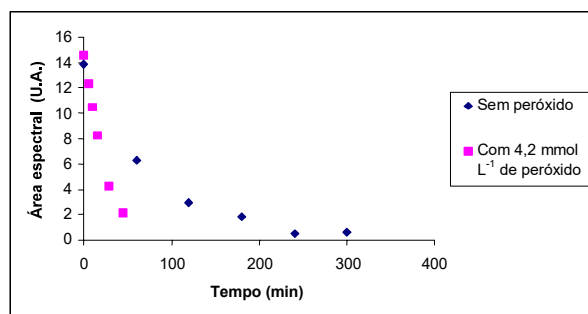


Figura 8 – Redução da área espectral durante degradação fotocatalítica, com e sem H₂O₂ (Temp.=40°C, pH=8, Conc. de cat.=0,3 g L⁻¹)

Na Figura 9 existe uma comparação entre o efluente industrial, o efluente tratado por fotocatalise, o mesmo efluente tratado por fotocatalise com o auxílio do H₂O₂ e um padrão de cor para o descarte de efluentes, proveniente da literatura (Guaratini e Zanoni, 2000).

Pode-se observar que a adição do peróxido de hidrogênio leva à adequação do efluente para descarte em um tempo de 30 minutos, atingindo melhores resultados do que a fotocatalise individual em 60 minutos de reação.

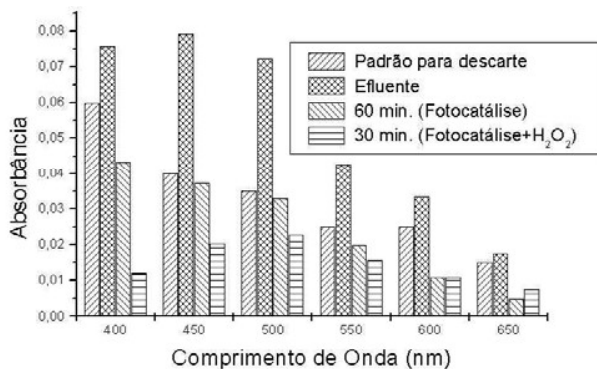


Figura 9 – Comparação entre o efluente antes e depois do tratamento foto catalítico (60 minutos sem H₂O₂ e 30 minutos com 4,2 m.mol L⁻¹ de H₂O₂, (Temp.=40°C, pH=8, Conc. de catalisador=0,3 g L⁻¹).

4. CONCLUSÕES

Pode-se observar que corantes catiônicos em solução aquosa, em especial o amarelo acrílico e o vermelho astrazon, são degradados por fotocatalise aproximadamente com a mesma velocidade que misturas destes corantes em solução aquosa.

A adição de peróxido de hidrogênio mostrou-se capaz de aumentar a velocidade de degradação em até 180%, existindo um valor ótimo de 4,2 m mol L⁻¹.

Quando a concentração ótima de peróxido foi aplicada na degradação de um efluente têxtil real, observou-se um significativo aumento na velocidade de remoção de cor do efluente (em torno de 230%), resultando na adequação do efluente a um padrão de descarte em 30 minutos, ao invés dos 60 minutos sem o peróxido.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo apoio financeiro, a Degussa pelo catalisador fornecido e a empresa

Kurashiki pelo fornecimento das amostras de efluente.

6. REFERÊNCIAS

BARAN, W., MAKOWSKI, A., WARDAS, W. The influence of FeCl₃ on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Chemosphere*, v. 53, p. 87-95, 2003.

DANESHVAR, N., SALARI, D., KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. of Photochem. and Photob. A: Chem.*, v. 162, p. 317-322, 2004.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. in Env. Res.* v. 8, p. 501-552, 2004a.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. in Env. Res.* v. 8, p. 553-597, 2004b.

GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Quím. Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

HUA, C., TANG, Y., WONG, P.K. Photocatalytic degradation of cationic blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst. *App. Cat. B: Env.*, v. 40, p. 131-140, 2003.

INCE, N.H. "Critical" effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation. *Wat. Res.*, v. 33, p. 1080-1084, 1999.

MA, Y., YAO, J.-N. Comparison of photodegradative rate of rhodamine B assisted by two kinds of TiO₂ films. *Chemosphere*, v. 38, p. 2407-2414, 1999.

MATTHEWS, R.W. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Wat. Res.*, v. 25, p. 1169-1176, 1991.

SAUER, T., CESCNETO NETO, G., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M. Kinetics of Photocatalytic degradation of Reactive Dyes in a TiO₂ slurry reactor. *J. of Photochem. and Photob. A: Chem.*, v. 149, p. 147-154, 2002.

SCHRANK, S.G., CARVALHO, J.B.R., SANTOS, J.N.R. Effect of Hydrogen Peroxide Concentration and pH on the Treatment of Textile Wastewaters Using H₂O₂/UV. *Anais do*



IV EMPROMER, Village Rio das Pedras, RJ, 2005.

SOARES, E.T., MORO, C.C., LANSARIN, M.A., SOUZA, C.L. E KLAFKE, N. Degradação Fotocatalítica de um Efluente da Indústria Têxtil. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu*, p. 921-926, 2005.

SOARES, E. T., MORO, C. C., LANSARIN, M. A. Estudo de Variáveis de Processo para a Degradação Fotocatalítica de Rodamina B. *Anais Eletrônicos do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba*, 2004, trabalho número 2527.

WU, J., ZHANG, T. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Appl. Catal. B, Environ.*, v. 15, p. 147-156, 1998.

YOKOYAMA, I., ARAUJO, F.V.F., TEIXEIRA, L.A.C. Degradation of Reactive Dyes by Photoactive Hydrogen Peroxide Oxidation with Ultraviolet Radiation. *Anais do IV EMPROMER, Village Rio das Pedras, RJ, 2005.*

ZHAO, J., WU, T., WU, K., OIKAWA, K., HIDAKA, H., SERPONE, N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2394-2400, 1998.