

Titânia comercial na descoloração fotocatalítica de corante proveniente da indústria têxtil

Leda Maria Saragiotto Colpini^{1*}, Helton José Alves¹, Onélia Aparecida Andreo dos Santos² e Creusa Maieru Macedo Costa¹

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. *Autor para correspondência. e-mail: ledasaraacol@yahoo.com.br

RESUMO. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, fato que se deve à presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento, causando assim, grandes problemas ambientais. Um processo alternativo para eliminar a contaminação do meio ambiente por corantes é a oxidação desses materiais por meio da fotocatalise, na presença de óxidos semicondutores como o TiO₂. Neste sentido, TiO₂ comercial foi utilizado como catalisador nos estudos fotocatalíticos de descoloração de soluções aquosas do corante têxtil C.I. reativo laranja-122. As reações fotocatalíticas foram realizadas em um reator de vidro termostatizado e irradiado com uma lâmpada de 15 W. Observou-se 100% de descoloração das soluções em 120 minutos de reação. Esses resultados indicam a eficiência do método de fotocatalise na descoloração do corante estudado.

Palavras-chave: titânia comercial, fotocatalise, corante reativo laranja-122.

ABSTRACT. Commercial titania in photocatalytic discoloration of textile industry dye residues. Textile effluents characteristically contain colored compounds resulting from dyes unfixed to fibers during the dyeing process that cause serious environmental problems. An alternative process to prevent environmental contamination by these dyes is to oxidize them through photocatalysis in the presence of semiconducting oxides such as TiO₂. In this sense, commercial TiO₂ has been used as a catalyst in the photocatalytic study of discoloration of textile dye C.I. reactive orange-122 aqueous solutions. The photocatalytic reactions were carried in a thermostated glass reactor and irradiated with a 15-W lamp. It was attained 100% dye discoloration in 120 min of reaction. This result indicates the efficiency of the TiO₂ photocatalysis method in the discoloration of the studied dye.

Key words: commercial titania, photocatalysis, reactive orange-122.

Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente, devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial (Ollis *et al.*, 1991; Rivera *et al.*, 1993; Birne *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 1998).

A contaminação de águas naturais é, sem dúvida, um dos grandes problemas da sociedade moderna, sendo que as indústrias têxteis apresentam especial destaque nesse contexto. Estima-se que cerca de 20% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente (efluentes têxteis) durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. A principal fonte dessa perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (Lachheb *et al.*, 2002; Neppolian *et al.*,

2002; Sivalingam *et al.*, 2003; Konstantinou e Albanis, 2004; Özkan *et al.*, 2004; Tang e Chen, 2004; Qamar *et al.*, 2005).

Hoje existe a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Atualmente, os processos de tratamento utilizados industrialmente são a incineração e o tratamento biológico, constituem-se mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos. No entanto, apresentam desvantagens como o alto custo da incineração e a possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos devido à oxidação incompleta. Quanto ao tratamento biológico, o mesmo vem tendo um grande desenvolvimento graças ao avanço da microbiologia. Entretanto, requer um tempo longo para atingir os padrões exigidos (Ollis *et al.*, 1991;

Rivera *et al.*, 1993; Birne *et al.*, 1998).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA), a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse. Esses novos processos são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante. Esses radicais podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como a água e CO_2 (Kiriakidou *et al.*, 1999; Lachheb *et al.*, 2002; Sivalingam *et al.*, 2003; Konstantinou e Albanis, 2004; Qourzal *et al.*, 2004; Colpini, 2005). O processo envolve a ativação de um material semiconductor como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , CdS e ZnS , por luz solar ou artificial. Entre esses, o que tem se apresentado como um excelente catalisador na fotodegradação de poluentes orgânicos é o TiO_2 (Herrmann, 1999; Neppolian *et al.*, 2002; Colpini, 2005).

Recentemente, a fotocatalise tem sido amplamente estudada como um eficiente método para a obtenção de um alto grau de degradação de corantes. Conforme já mencionado, TiO_2 é o semiconductor mais estudado. Isso se deve principalmente, à sua alta estabilidade fotoquímica em uma ampla faixa de pH, baixo custo e ausência de toxidez (Kiriakidou *et al.*, 1999; Zielinska *et al.*, 2001; Konstantinou e Albanis, 2004; Colpini, 2005).

Dentro dos vários setores industriais, a indústria têxtil é uma das maiores consumidoras de corantes. O resultado é a poluição do corpo receptor do efluente líquido. Sabe-se que os efluentes têxteis contêm uma grande quantidade de corantes azóicos, antraquinônicos e heteropoliaromáticos (Sivalingam *et al.*, 2003). Os corantes compreendem uma classe abundante de compostos orgânicos caracterizados pela presença de grupos insaturados responsáveis pela cor (cromóforos), tais como $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$ e $-\text{C}\equiv\text{N}-$ e por grupos funcionais responsáveis pela afinidade com as fibras (fixação) como por exemplo, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$ (Molinari *et al.*, 2004).

Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, entretanto, o grupo mais empregado atualmente, pertence à classe dos azocorantes ($-\text{N}=\text{N}-$) (Tang e Chen, 2004; Kunz *et al.*, 2002). Esses constituem cerca de 50%-70% de todos os corantes usados na indústria têxtil.

Nos trabalhos encontrados na literatura, a titânia comercial Degussa P25 (área superficial = $50 \text{ m}^2/\text{g}$) tem sido amplamente utilizada como catalisador na fotodegradação de corantes (Herrmann, 1999; Zielinska *et al.*, 2001; Lizama *et al.*, 2002; Kolen'ko *et al.*, 2004). Desta forma, o objetivo principal deste trabalho é a aplicação da titânia comercial Aldrich como catalisador em processo de fotodegradação de corante

proveniente da indústria têxtil por meio do tratamento de fotocatalise heterogênea.

Material e métodos

A água empregada em todos os experimentos é de qualidade Milli - Qplus com resistividade de aproximadamente $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$. O corante têxtil utilizado, C.I. (Color Index) reativo laranja-122 foi obtido da Texpal Química Ltda, localizada em Valinhos, São Paulo. A Figura 1 ilustra o sistema empregado no estudo da fotodegradação desse corante.

Nos testes fotocatalíticos empregou-se como catalisador TiO_2 (-325 mesh, pureza > 99% da Aldrich) seco em linha de vácuo por 1h à temperatura ambiente. A medida de área superficial específica (S_o) foi determinada no equipamento Quantachrome Corporation, modelo Nova 1200. O valor de S_o foi determinado pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), submetendo-se a amostra à ativação prévia a 150°C a vácuo, por 2h.

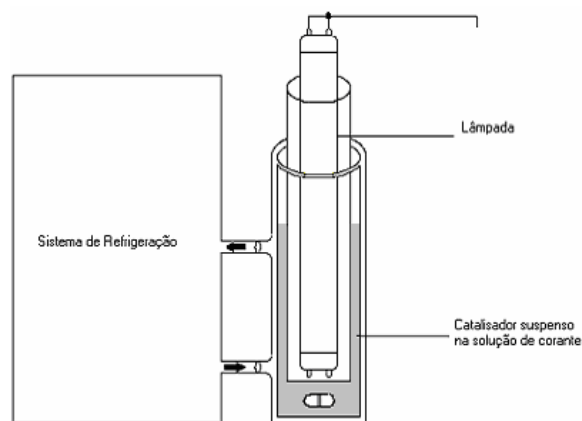


Figura 1. Sistema utilizado na fotodegradação do corante.

Em cada experimento de fotodegradação empregou-se 150 mL de solução do corante $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,0$) e 0,05 g do catalisador. As misturas foram colocadas em um reator de vidro, submetidas à agitação magnética, termostatizadas a 20°C e irradiadas com uma lâmpada UV, do tipo germicida, de 15 W da Phillips. Após tempos determinados de reação, que variaram de 15 a 120 minutos, as misturas foram centrifugadas a 3500 rpm por 5 minutos e em seguida, filtradas a vácuo sobre membranas de éster de celulose de 47 mm de diâmetro e $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. As medidas de descoloração em 486 nm, correspondendo ao comprimento de onda máximo de absorção da solução do corante foram obtidas por espectrofotômetro UV/Vis Varian, modelo Cary-50 Scan. A percentagem de descoloração foi calculada utilizando-se a equação abaixo:

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Nessa equação C_0 indica a concentração inicial do corante e C a concentração do corante após os tratamentos fotocatalíticos. A Figura 2 apresenta o espectro de absorção do corante reativo laranja-122.

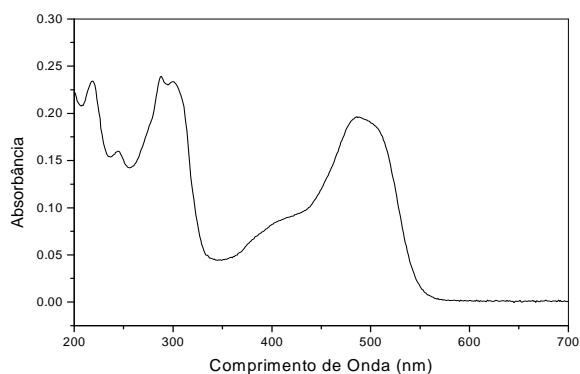


Figura 2. Espectro UV/Vis da solução aquosa 10 mg.L^{-1} do corante reativo laranja-122.

Resultados e discussão

O valor da área superficial específica do catalisador estudado TiO_2 da Aldrich foi de $8,044 \text{ m}^2/\text{g}$.

Testes catalíticos

Descoloração das Soluções Aquosas do Corante Têxtil Reativo Laranja-122

Na Figura 3 está representada a proporção da perda de cor em função do tempo, obtida para as soluções do corante têxtil laranja reativo-122, depois de submetidas a tratamento fotocatalítico, empregando-se como catalisador o óxido em estudo. Observa-se que as soluções do corante exibem após 120 minutos de reação a descoloração total da solução.

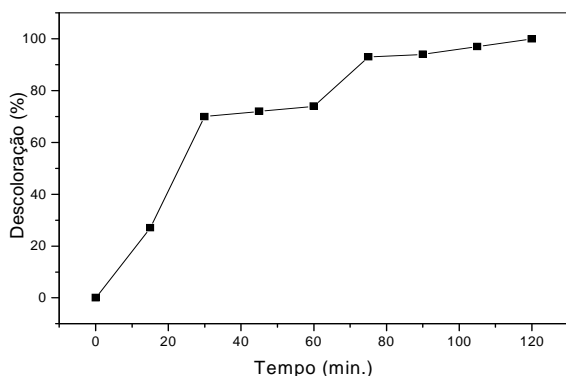


Figura 3. Descoloração (%) em função do tempo, obtida nas reações de fotocatalise utilizando-se o catalisador TiO_2 da Aldrich.

A Figura 4 ilustra as mudanças ocorridas nos espectros de absorção das soluções aquosas do corante reativo laranja-122. Cada curva corresponde ao espectro 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos de tempo de irradiação. Pode se observar uma diminuição gradual nos picos de máxima absorção, indicando uma rápida degradação dos grupos cromóforos. Novos sinais nos espectros representando a formação de novos cromóforos durante a irradiação não foram observados. A máxima absorção na região do visível foi usada para acompanhar o desaparecimento do corante durante os processos catalíticos. Como observado na Figura 4 essa degradação envolve formas químicas que absorvem não somente na região do visível, mas também na região próxima ao ultra-violeta, indicando a ocorrência de transformações drásticas do corante pelo processo fotoquímico.

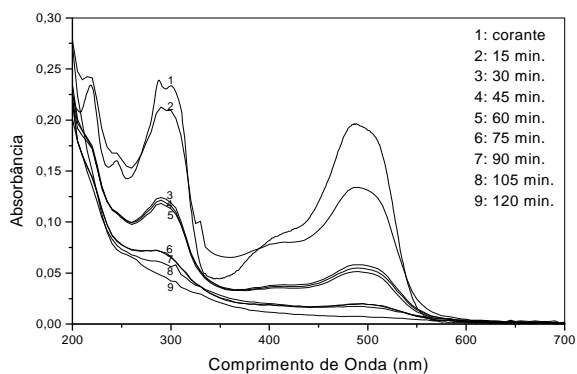


Figura 4. Espectros UV-Vis das soluções aquosas do corante reativo laranja-122 em função do tempo.

Na literatura existem pouquíssimas informações sobre o emprego do corante têxtil reativo laranja-122, provavelmente, por razões comerciais. Sabe-se apenas que se trata de um corante bifuncional, ou seja, contém simultaneamente os grupos monoclorotriazina e vinilsulfônico (Sumner, 1960). Um único estudo encontrado na literatura envolve a fotodegradação do corante reativo laranja-122, no qual, os autores empregam como catalisador a lacase imobilizada em sílica quimicamente modificada com grupos imidazóis (Peralta-Zamora *et al.*, 2003).

Como já mencionado, informações sobre a estrutura química do corante em estudo não se encontram disponíveis na literatura, mas a fim de comparação, Özkan *et al.*, (2004) citam a degradação fotocatalítica de um corante têxtil azo Sirius Gelb GC sobre TiO_2 Aldrich. Neste trabalho o experimento de fotodegradação emprega 100 mL de solução do corante 20 mg.L^{-1} ($\text{pH} = 3,5$), 0,2 g do

catalisador e a irradiação feita com uma lâmpada de Hg de 300 W. A proporção da perda de cor em função do tempo, obtida para as soluções do corante Sirius Gelb GC, depois de submetidas a tratamento fotocatalítico em intervalos de 2 a 60 minutos, mostra que as soluções do corante exibem após 20 minutos de reação 97% de descoloração máxima da solução. Portanto, essa comparação indica que o uso do catalisador TiO₂ Aldrich na descoloração do corante têxtil laranja reativo-122 teve resultados satisfatórios, já que nesse sistema a irradiação era feita por uma lâmpada de 15 W e quantidade menor de catalisador.

Conclusão

O uso do catalisador TiO₂ da Aldrich permitiu a descoloração do corante têxtil laranja reativo-122, com um tempo de reação de aproximadamente 120 minutos. A degradação fotocatalítica de corantes, na presença de catalisadores óxidos, apresenta-se como um processo alternativo promissor para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

Referências

- BIRNE, J.A. *et al.* Immobilisation of TiO₂ Powder for the Treatment of Polluted Water. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 17, p. 25-36, 1998.
- COLPINI, L.M.S. *Estudo e Aplicações dos Óxidos SiO₂, TiO₂ e Al₂O₃ e dos Óxidos Mistos V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂ e V₂O₅/Al₂O₃ Obtidos Pelo Método Sol-Gel.* 2005. Tese (Doutorado)–Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, Amsterdam, v. 53, p. 115-129, 1999.
- KIRIAKIDOU, F. *et al.* The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catal. Today*, Amsterdam, v. 54, p. 119-130, 1999.
- KOLEN'KO, Y, V. *et al.* Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 54, p. 51-58, 2004.
- KONSTANTINO, I.K.; ALBANIS, T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations . A review. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 49, p. 1-14, 2004.
- KUNZ, A. *et al.* Novas Tendências No Tratamento de Efluentes Têxteis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- LACHHEB, H. *et al.* Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 39, p. 75-90, 2002.
- LIZAMA C. *et al.* Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal. Today*, Amsterdam, v. 76, p. 235-246, 2002.
- MOLINARI, R. *et al.* Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chem. Eng. Process.*, Amsterdam, v. 43, p. 1103-1114, 2004.
- NEPPOLIAN, B. *et al.* Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, Amsterdam, v. 46, p. 1173-1181, 2002.
- OLLIS, D.F. *et al.* Destruction of Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991.
- ÖZKAN, A. *et al.* Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A*, Amsterdam, v. 163, p. 29-35, 2004.
- PERALTA-ZAMORA, P. *et al.* Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 42, p. 131-144, 2003.
- QAMAR, M. *et al.* Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes and Pigments*, Amsterdam, v. 65, p. 1-9, 2005.
- QOURZAL, S. *et al.* Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol. *J. Photochem. Photobiol. A*, Amsterdam, v. 163, p. 317-321, 2004.
- RIVERA, A.P. *et al.* Photocatalytic Degradation of Pollutant over TiO₂ in different Crystal Structures. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 3, p. 37-44, 1993.
- SIVALINGAM, G. *et al.* Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 45, p. 23-38, 2003.
- SUMNER, H.H. The mechanism of dyeing with procion dyes. I – The mechanism of alkali adsorption by cellulose. *J. Soc. Dyers & Col.*, v. 76, p. 672-679, 1960.
- TANG, C.; CHEN, V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Wat. Res.*, Amsterdam, v. 38, p. 2775-2781, 2004.
- ZHANG, F. *et al.* TiO₂ Assisted Photodegradation of dye Pollutants II. Adsorption and Degradation Kinetics of Eosin in TiO₂ Dispersions Under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 15, p. 147-156, 1998.
- ZIELINSKA, B. *et al.* Photocatalytic degradation of Reactive Black 5. A comparison between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 photocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 35, p. 1-7, 2001.

Received on October 18, 2005.

Accepted on June 07, 2006.