

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA TÊXTIL ATRAVÉS DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2

Ana Paula de Oliveira, Soraya M. Palácio, Cláudio Celestino de Oliveira,
Fernando R. Espinoza Quiñones
e-mail:f.espinoza@terra.com.br

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/ Núcleo de Biotecnologia e
Desenvolvimento de Processos Químicos – Toledo – PR.

Palavras-chave: fotocatálise, TiO_2 , efluente têxtil.

Resumo

A poluição dos corpos d'água proveniente dos efluentes têxteis provoca alterações em ciclos biológicos, como a fotossíntese, além disso muitos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Os processos oxidativos avançados se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. O catalisador utilizado no processo foi o TiO_2 . A fotodegradação foi realizada em reator artificial de batelada com 3 lâmpadas de vapor de mercúrio de 250W. Analisou-se a influência do pH (2, 7 e 11) e do tempo de sonicação na adsorção do corante ao TiO_2 , concentração de TiO_2 (0,1; 0,25 e 0,5 mg L^{-1}), H_2O_2 (0,1; 10^{-2} e 10^{-3} mol L^{-1}) e tempo de irradiação, para a otimização do processo, utilizando corantes padrões. Os parâmetros de avaliação da eficiência do processo utilizados foram: DQO, COT, sulfato, nitrato. O melhor tempo de sonicação foi de 15 minutos e o pH 3,0 para adsorção. Com a combinação TiO_2 0,5 mg L^{-1} e H_2O_2 0,1 mol L^{-1} obteve-se os melhores resultados cinéticos e de decaimento da cor. As constantes de velocidade de degradação são baixas e os valores de $t_{1/2}$ indicam que leva-se de 28 a 31 minutos para remoção da metade da coloração inicial. Os resultados de mineralização mostram que houve uma redução de aproximadamente 94 % do COT, 68 % do nitrogênio orgânico com formação de nitrato e de 75 % com relação à formação de sulfato após 6 horas de irradiação. Os resultados obtidos mostram que a técnica foi eficiente na degradação dos corantes estudados e que a aplicação na indústria é possível.

Introdução

A poluição causada por resíduos orgânicos perigosos é importante devido à toxicidade dos seus componentes. Os efeitos adversos desses compostos na saúde humana são causados pelo uso de fontes de água poluída e pela ingestão de alimentos contaminados por acúmulo de substâncias tóxicas.

Diante disso, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais que sejam economicamente viáveis, pouco onerosas e que priorizem evitar danos ao meio ambiente decorrente do despejo do efluente tratado. Entretanto, não basta desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado.

Os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização de azo-corantes, os quais são sintéticos e resistentes à degradação natural além de possuírem caráter mutagênico e carcinogênico. Esses efluentes possuem ainda elevada DQO e coloração devido à presença de corantes.

Devido a esses inconvenientes, buscam-se alternativas que realmente possam degradar as espécies de interesse e também que seja um processo viável de tratamento. Métodos como a coagulação, floculação, adsorção em carbono ativado e osmose reversa podem somente transferir os contaminantes de uma fase à outra sem solucionar o problema (OLIVEIRA, 2006).

Uma alternativa mais eficaz no tratamento desse tipo de efluente são os processos oxidativos avançados. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), por definição, são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et al, 1997). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos.

Os Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS et al, 1989). Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

O dióxido de titânio é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. O TiO_2 quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap” (3,2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de óxi-redução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este, por sua vez, produz radicais hidroxila (SURI et al., 1993).

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível. A radiação UV pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos.

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar a mineralização do poluente e não somente transferem-no de fase; são muito usados para compostos refratários a outros tratamentos; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento); tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final; tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo e possibilitam tratamento in situ.

Um fator importante nas reações de degradação envolvidas é, não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO_2 para que seja assegurado que tanto o contaminante quanto quaisquer subprodutos formados tenham sido degradados (GÁLVEZ et al., 2001).

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados como padrões seis corantes diretos do tipo azo, sendo eles Laranja TGL (LA), Escarlate (ES), Azul 71 (AZ), Preto RF (PR), Amarelo ARLE (AM) e Azul 98 (MA). No decorrer do trabalho foram estudadas também misturas destes corantes.

Materiais e Métodos

Preparo das soluções padrões dos corantes e misturas de corantes

Foram preparadas em balões volumétricos de $1000 \pm 0,01$ mL, soluções estoque de $1,00 \text{ g L}^{-1}$ dos seis corantes padrão (AZ, PR, ES, AM, MA e LA) em água destilada. A partir destas soluções foram feitas diluições pertinentes para obtenção de soluções de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de corante padrão puro. Destas soluções obteve-se os espectros de absorção molecular, para identificar os comprimentos de onda de maior absorção e a determinação dos pKas dos respectivos corantes. A partir das soluções preparadas anteriormente, preparou-se uma nova solução misturando-se todos os corantes numa concentração de 50 mg L^{-1} para cada corantes.

Procedimentos de adsorção

Efeito da variação do tempo de sonicação: Para 200,0 mL de cada uma das soluções dos corantes $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$, foram adicionadas as quantidades de TiO_2 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Todas as suspensões foram sonicadas em banho de ultra-som, por 1 h no escuro. Durante este período foram coletadas amostras de 5 mL a cada 10 min com seringas e as suspensões filtradas. Após 1 h de sonicação a suspensão remanescente foi também filtrada e o TiO_2 separado e seco em liofilizador por 72 h, e foi analisada em espectrofotômetro UV/Vis nos comprimentos de onda de absorção máxima de cada corante. A MCC também foi submetida ao mesmo procedimento.

Efeito da variação do pH: O pH das suspensões sonicadas, formadas por $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em 200 mL de solução da MCC, foi corrigido respectivamente para 3,0; 7,0 ou 11,0 pela adição adequada de $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ou $\text{NaOH } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em cada reator e, posteriormente, sonicadas de acordo com o mesmo procedimento apresentado anteriormente. As amostras foram filtradas em membrana para leitura da absorbância.

Procedimentos de irradiação

Foram utilizados três reatores cônicos em vidro de borossilicato contendo 500 mL de suspensão em cada um, foram colocados sobre agitadores magnéticos a aproximadamente 15 cm um do outro e eqüidistantes (aproximadamente 10 cm) das lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio tipo HPL-N (Philips - 250 W).

As fontes de radiação foram fixadas na parte superior do interior de uma caixa de madeira toda encapada com papel alumínio a fim de maximizar o efeito da radiação, evitando sua dispersão. Quatro ventiladores foram colocados nas paredes laterais do reator para minimizar o efeito do calor gerado pelas lâmpadas durante as irradiações. Em tempos pré-determinados foram coletadas alíquotas das suspensões para posterior análise.

Como nos testes de adsorção dos corantes puros e misturas o comportamento foi semelhante, decidiu-se otimizar o processo de irradiação utilizando diretamente a mistura de corantes padrão (50 mg.L^{-1}) em pH 3,0 que apresentou melhores resultados de adsorção. Para avaliar os efeitos das concentrações de oxidante (H_2O_2) e semicondutor (TiO_2), foi realizado um planejamento fatorial para modelagem das condições experimentais. As condições mantidas durante a degradação das misturas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições pré-estabelecidas de concentração de TiO_2 e H_2O_2 para o planejamento fatorial 2^3 .

Variável	Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
T (g L^{-1})	0,1	0,5	1,0

Como parâmetros a serem analisados foram escolhidos alguns tipos de respostas como redução de DQO, COT (carbono orgânico total) e absorvância em diversos comprimentos de onda característicos (228, 310, 404, 416, 483, 494,5 e 588 nm) e ainda a formação de íons sulfato e nitrato.

Determinações analíticas

- *Degradação da mistura de corantes padrão:* As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV/Vis nos comprimentos de onda característicos de cada corante e ainda em 228 (banda características de anéis aromáticos simples e compostos alifáticos) e 310 nm (banda característica de anéis conjugados).

- *Mineralização:* Para verificar a mineralização dos corantes e efluentes foram realizadas algumas medidas para caracterizar a formação de íons nitrato, amônio, sulfato, remoção de DQO, COT e nitrogênio orgânico. As análises químicas foram realizadas de acordo com os procedimentos do Standard Methods (APHA, 1998) e COT (Manual Embrapa, 1997).

Resultados e Discussão

Fotocatálise heterogênea

Adsorção: Para a determinação dos intervalos de tempo e valores de pH de adsorção dos corantes padrão na superfície do TiO₂, as suspensões foram sonicadas por 1 h no escuro em pH 3; 7; 11 e pH natural dos corantes, sendo que os valores de pH natural iguais a 7,45; 4,74; 6,38; 8,06; 6,99 e 7,75 para PR, ES, AZ, AM, LA e MA, respectivamente.

De acordo com a Figura 1, nota-se que a adsorção dos corantes é mais eficiente em pH ácido para todos os corantes testados, enquanto que para o pH natural dos corantes (Figura 2) a adsorção foi prejudicada. Em pH 7 e 11 praticamente não houve adsorção dos corantes, resultados similares já foram obtidos para outros corantes têxteis por ZIELINSKA *et al.* (2003) b.

Observando-se as mesmas figuras, conclui-se que para pH ácido, não são necessários mais que 15 minutos de sonicação para se obter mais de 80% de adsorção, pois prolongando-se muito o tempo, o substrato passa a sofrer o processo de dessorção (GARCIA & TAKASHIMA, 2003).

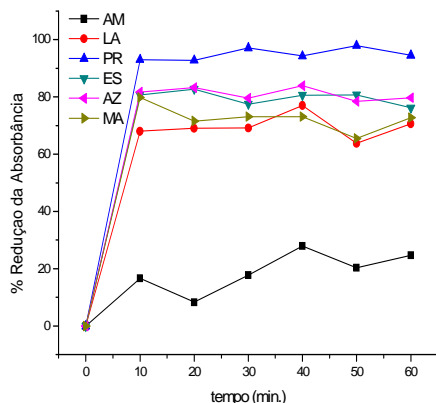


Figura 1 - Adsorção dos corantes, notada pela porcentagem de descoloramento no pH natural dos corantes.

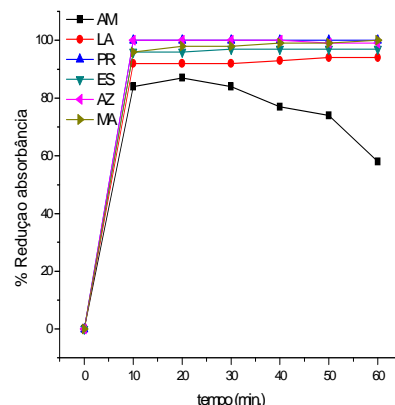


Figura 2 - Adsorção dos corantes, notada pela porcentagem de descoloramento em pH 3.

O pK_a dos corantes foram determinados através de métodos potenciométricos utilizando funções lineares para o tratamento dos dados de titulação e foram encontrados os seguintes valores: 4,69 (PR); 4,35 (ES); 5,19 (AZ); 5,39 (AM); 3,91 (LA) e 4,46 (MA). O ponto de carga zero (pH_{cz}), também conhecido como ponto isoelétrico foi de 6,3 para o TiO_2 utilizado (KU *et al.*, 1996). Isto significa que a superfície é positivamente carregada, quando o pH for inferior a este valor (WANG *et al.*, 1999 – B).

Desta forma, em meio de $pH = 3$, a interação ocorreria entre $TiOH_2^+$ e os corantes na forma molecular ($pK_a > pH$), ou seja, as moléculas de corante seriam atraídas à superfície do semicondutor devido às densidades de carga negativas geradas pelos pares isolados de um ou mais átomos de oxigênio ou nitrogênio.

Em pH próximo a 7 as interações continuariam ocorrendo entre os corantes na forma molecular, porém com o semicondutor na sua forma neutra ($TiOH$), dessa forma não haveria tanta atração pelos sítios ativos o que reduziria consideravelmente a adsorção. Em ($pK_a < pH$), as interações se dariam entre o (TiO^-) e os sítios ativos das moléculas dos corantes na forma ionizada, porém nesta condição os corantes possuem cargas ainda mais negativas, o que faria ocorrer a repulsão entre o semicondutor e o substrato e explicaria a não adsorção dos corantes em pH maior que o pK_a .

Todos os corantes estudados apresentaram comportamentos semelhantes, porém o AZ foi o mais adsorvido pelo TiO_2 , seguido pelo MA, provavelmente porque suas estruturas apresentam mais sítios ativos disponíveis, principalmente diversos grupamentos de enxofre ricos em oxigênio, para interações com a superfície do TiO_2 , esta explicação se faz pertinente, pois a extensão da adsorção é afetada pelos substituintes dos anéis aromáticos.

Para a mistura de corantes também foi observada uma maior adsorção em pH 3,0 do que no pH natural dos corantes, como mostra a Figura 3 e 4.

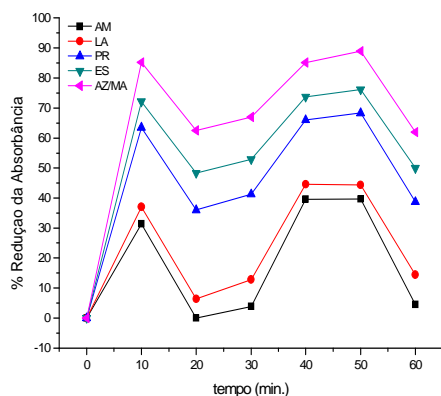


Figura 3. Adsorção da mistura de corantes no TiO₂ expressa através do percentual de descoloramento da solução em pH natural.

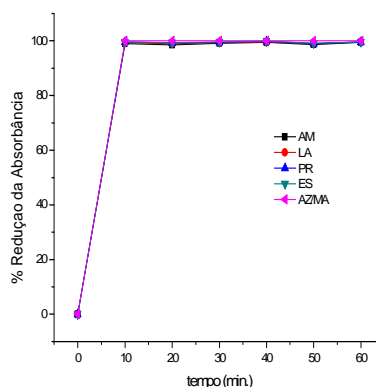


Figura 4. Adsorção da mistura de corantes no TiO₂ expressa através do percentual de descoloramento da solução em pH 3,0.

Planejamento fatorial para a modelagem das condições de fotodegradação de misturas de corantes têxteis por associação de TiO₂ e H₂O₂.

Conhecendo as características químicas da mistura dos corantes e tendo como objetivo de analisar o efeito das concentrações do semicondutor, dos corantes e do oxidante no decaimento das bandas de absorvâncias e mineralizações da mistura de corantes com maior eficiência, realizou-se um planejamento fatorial 2³ do experimento (Tabela 2). Para a mistura de corantes padrão de concentração 50 mg L⁻¹, foram aplicados 9 tratamentos, com três níveis de concentrações de Peróxido de Hidrogênio, P1(0,1 mol L⁻¹), P2(1 10⁻² mol L⁻¹) e P3(1 10⁻³ mol L⁻¹) e três níveis de concentrações de TiO₂, sendo T1(0,10 g L⁻¹), T2(0,25 g L⁻¹) e T3(0,5 mg L⁻¹). As irradiações das misturas foram conduzidas em pH 3,00.

Tabela 2 - Condições pré-estabelecidas para 9 tratamentos realizados para otimização de processos fotoquímicos pelo modelo fatorial 3² para a mistura de corantes padrão.

Tratamento	TiO ₂	H ₂ O ₂	↓Banda	↓Banda	↓Banda	↓Banda	↓Banda	↓Banda	↓Banda	SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	↓DQO %
			228	310	404	416	483	494,5	588			
%												
1	-	-	62,4	29,56	19,86	21,46	35,09	38,29	62,88	9,23	nd	6,1
2	-	°	84,1	83,91	96,16	96,63	97,66	97,57	97,66	21,56	nd	19,29
3	-	+	90,96	97,21	98,41	98,51	98,5	98,44	98,22	74,36	7,49	85,28
4	°	-	63,04	30,57	34,98	37,08	42,1	43,16	64,88	19,73	nd	16,75
5	°	°	88,14	86,9	97,29	97,64	98,1	98,18	97,99	43,05	nd	43,15
6	°	+	92,45	98,27	99,1	99,1	98,83	98,78	98,66	83,81	12,06	97,72
7	+	-	66,02	31,95	38,37	40,67	51,75	53,8	76,59	36,47	15,61	95,12
8	+	°	88,51	88,73	98,64	98,88	98,54	98,48	98,33	63,91	30,21	97,95
9	+	+	94,28	98,85	98,87	98,88	98,83	98,78	98,66	76,82	33,09	98,01

[H₂O₂] → (+) = 0,1 mol L⁻¹, (°) = 1 10⁻² mol L⁻¹ e (-) = 1 10⁻³ mol L⁻¹
[TiO₂] → (-) = 0,10 g L⁻¹, (°) = 0,25 g L⁻¹, e (+) = 0,5 mg L⁻¹.

Houve um maior decaimento das bandas de interesse na combinação das maiores concentrações de TiO_2 e H_2O_2 , isto é, com $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

O decaimento da absorvância das bandas de interesse apresentou um comportamento cinético de primeira ordem, como mostrado na Figura 5.

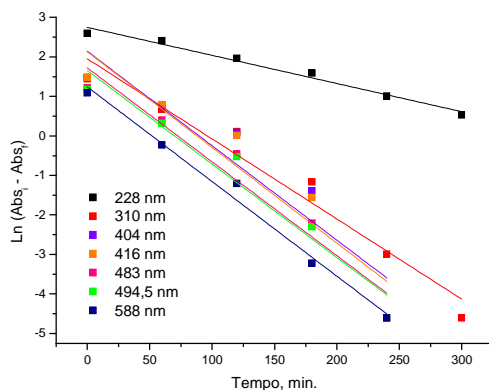


Figura 5 - Curvas de primeira ordem para diminuição das bandas de absorção molecular em 228, 310, 404, 416, 483, 494,5 e 588 nm durante a irradiação da mistura de corantes 50 mg L^{-1} + $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 + $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Na Figura 5 pode-se observar que as constantes de velocidade de degradação não são altas e os valores de $t_{1/2}$ indicam que leva-se de 28 a 31 minutos para remoção da metade da coloração inicial.

A banda em 228 nm sofre a interferência de muitos grupos que absorvem nesta região espectral apresentando um decaimento da absorvância com tempo de meia-vida superior às demais bandas (99 minutos). No comprimento de onda 310 nm, região espectral onde encontram-se os anéis aromáticos conjugados, o $t_{1/2}$ foi de 34,65 minutos. A Figura 6 mostra o perfil de decaimento da absorvância nos comprimentos de onda de interesse em função do tempo de exposição à radiação.

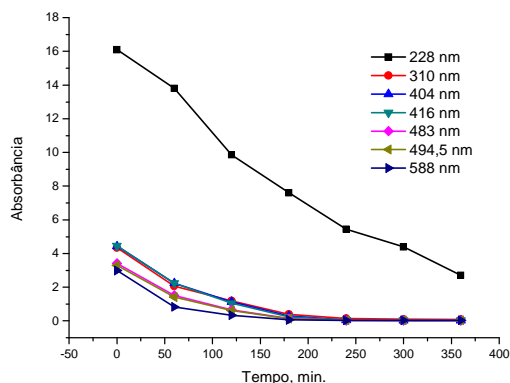


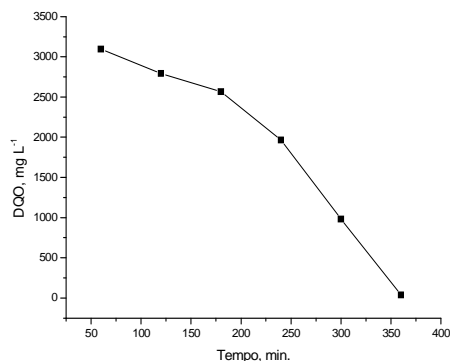
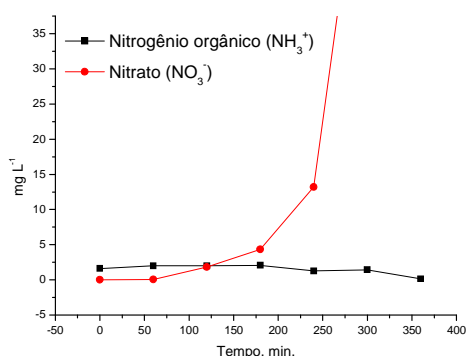
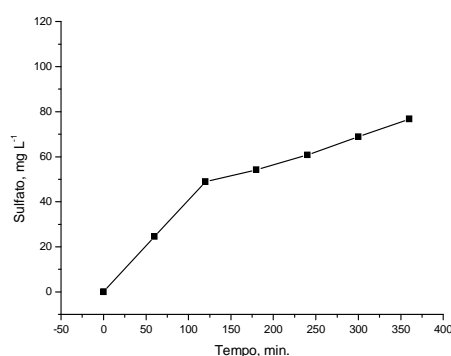
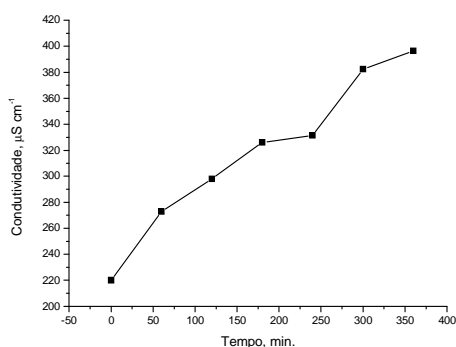
Figura 6 - Decaimento da absorvância das bandas de absorção molecular da mistura de corantes na presença de TiO_2 $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e H_2O_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob radiação artificial.

Mineralização

Através das equações estequiométricas teóricas correspondentes à mineralização dos corantes estudados é possível prever os possíveis produtos da mineralização das espécies, baseados na presença dos heteroátomos e, ainda, a quantidade possível de cada um referindo-se ao balanço de massas (MALATO et al., 2003). A Tabela 3 mostra os valores teóricos de sulfato e nitrato formados durante a mineralização dos corantes (50 mg L^{-1}) e o somatório das concentrações nos dá o valor teórico para a mistura de corantes padrão (50 mg L^{-1}).

Tabela 3 – Concentrações teóricas de sulfato e nitrato formados na mineralização dos corantes estudados (50 mg L^{-1}) e da mistura padrão (50 mg L^{-1}).

Corante 50 mg L^{-1}	Fórmula química	PM (g mol^{-1})	$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ mg L}^{-1}$	$[\text{NO}_3^-] \text{ mg L}^{-1}$
LA	$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClN}_6\text{O}_6\text{S}_2$	581.1503	16,5	32,0
ES	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$	1177.0014	16,3	26,0
AZ	$\text{C}_{40}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}_4$	1029.884	18,6	21,0
PR	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_{13}\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$	1083.9697	13,2	37,0
AM	$\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{S}_6$	1333.0915	21,6	18,6
MA	$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Na}_3\text{O}_{13}\text{S}_3$	923.802	15,6	16,8



Mistura	$\Sigma = 101,8$	$\Sigma = 151,4$
---------	------------------	------------------

Figura 7- Evolução da mineralização da mistura de corantes na presença de TiO_2 $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e H_2O_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em termos da formação de íons SO_4^{2-} , NO_3^- , percentual de redução da DQO e conseqüente aumento da condutividade, durante 6 h de irradiação artificial.

Para verificar a ocorrência de mineralização efetuou-se um estudo evolutivo durante 6 horas de irradiação artificial dos parâmetros: condutividade, sulfato, nitrato e N orgânico, e DQO (Figura 7).

O aumento da condutividade sugere a formação de íons que é confirmada pela avaliação do perfil dos íons sulfato e nitrato durante o período de 6 horas de irradiação. Comparando-se com os valores teóricos houve mineralização de aproximadamente 75% em relação ao enxofre e em relação ao nitrato vale lembrar que o nitrogênio total no meio seria a soma de íons amônio e nitrato, pois nem todo nitrogênio presente é diretamente transformado em nitrato, porém a amônia não foi detectada pela metodologia utilizada. O nitrogênio orgânico após 6 horas de irradiação foi convertida a nitrato através de cálculos estequiométricos para verificar a quantidade de nitrogênio não mineralizada, sendo de $0,03 \text{ mg}$ de NO_3^- por litro. Levando-se em consideração somente a concentração de nitrato obtida após 6 horas de irradiação, houve mineralização de aproximadamente 68 % em relação ao nitrato e sendo que a percentagem não mineralizada foi de aproximadamente 0,02 % concluí-se que a mineralização em relação a este parâmetro foi maior. Considerando-se o desaparecimento do nitrogênio orgânico sugere-se que houve a formação de N_2 durante o processo.

KARKMAZ et al. (2004) afirma que a falta de determinada concentração de nitrogênio no balanço de massas indica que o processo de formação de N_2 é possível pelas seguintes reações: a) o grupamento azo dos corantes ($-\text{N}=\text{N}-$) seria um possível precursor do N_2 ; b) átomos do grupamento azo já estão em estado de oxidação zero, ou seja, N_2 .

Além disso, a adsorção de espécies portadoras de cargas negativas como o NO_3^- e SO_4^{2-} na superfície do TiO_2 que em pH ácido $< \text{pH}_{\text{cz}} 6,8$ encontra-se positivamente carregada, deve ser considerada (KARKMAZ et al., 2004). A redução da DQO (Figura 7) e do COT (Figura 8) também sugere a mineralização da mistura de corantes. O valor total de carbono orgânico teórico é 142 mg L^{-1} , após 6 horas de irradiação havia somente $7,98 \text{ mg L}^{-1}$ de COT isso fornece uma redução percentual de aproximadamente 94 %.

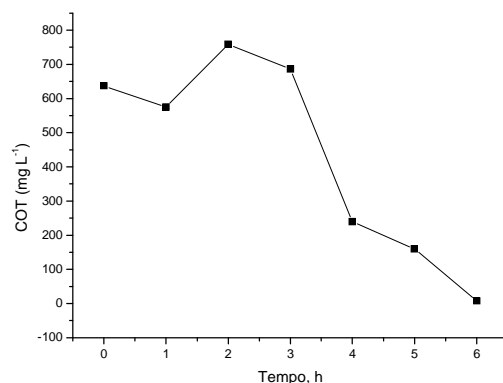


Figura 8 - Redução da concentração de COT da mistura de corantes (50 mg L⁻¹) na presença de TiO₂ 0,50 mg L⁻¹ e H₂O₂ 0,1 mol L⁻¹, durante 6 h de irradiação artificial.

Conclusões

Com os resultados obtidos com a variação de pH pode-se observar que a adsorção dos corantes em pH ácido tem maior eficiência para todos os corantes testados, sendo que quando manteve-se o pH básico o corante não foi adsorvido. Para a mistura de corantes também foi observada uma maior adsorção em pH 3,0.

Além do pH, analisou-se também o tempo de sonicação onde pode-se concluir que para pH ácido o tempo de sonicação deve ser menor que 15 minutos pois em um tempo muito maior ocorre o processo de dessorção.

Verificou-se que o decaimento das bandas de interesse foi maior na combinação das maiores concentrações de TiO₂ e H₂O₂. As constantes de velocidade de degradação são baixas e os valores de $t_{1/2}$ indicam que leva-se de 28 a 31 minutos para remoção da metade da coloração inicial.

Os resultados de mineralização mostram que houve uma redução de aproximadamente 94 % do COT, 68 % do nitrogênio orgânico com formação de nitrato e de 75 % com relação à formação de sulfato após 6 horas de irradiação.

Os resultados obtidos mostram que a técnica foi eficiente na degradação dos corantes estudados e que a aplicação na indústria é possível.

Referências

- APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19 ed. American Public Health Association, Washington, D., 1998.
- Davis, A.P., Huang, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. Water Sci. Technol., v.21, p.455-464, 1989.
- Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. EMBRAPA-CNPq, Rio de Janeiro, 2^a Ed., 1997. 212p.

Gálvez, J.B.; Rodríguez, S.M., Gasca, C.A.E.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.

Garcia, J. C.; Takashima, K. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 215-222.

Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth. Mineralization of the azo group to nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, (2004), 183 - 194.

Ku, Y.; Leu, R.; Lee, K. C. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research* 30 (1996) 2569 – 2578.

Malato, S.; Blanco, J.; Campos, A.; Cáceres, J.; Guillard, C.; Herrmann, J. M.; Fernández-Alba, A. R. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 249-357.

Mansilla, H.D.; Yeber, M.C.; Freer, J.; Rodríguez, J.; Baeza, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

Oliveira, J.L.; Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes; Universidade Estadual de Maringá Maringá-Pr; 2006.

Suri, R.P.S., Liu, J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Perram, D.L., Mullins, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.*, v.65, n.5, p.665-673, 1993.

Wang, Y.; Hong, C-S.; Fang, F. Effect of solution matrix on TiO₂ photocatalytic degradation of chlorobiphenil. *Environmental Engineering Science* 16 (1999) 433-440 (B).

Zielinska, B.; Grzechulaka, J.; Morawski, A. W.; Kalenczuk, R. J. The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 45 (2003) 293-300 (b).