

## AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DE UM REATOR DE OZONIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA PARA A MINERALIZAÇÃO DE AZUL DE METILENO

Maristella Toscano Rossini (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Christian Mendes de Oliveira (Participante), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Co-orientadora), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador),  
e-mail: ra94315@uem.br / lmmjorge@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

**Engenharia/ Engenharia Química/Catálise.**

**Palavras-chave:** Processos Oxidativos Avançados (POA's), Ozonização Fotocatalítica, Azul de Metileno.

### Resumo:

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência dos diferentes Processos Oxidativos Avançados (POA's), presentes na ozonização fotocatalítica por meio da avaliação individual e combinada de cada processo. O estudo foi realizado por meio da avaliação da cinética e da porcentagem de descoloração do azul de metileno presente em meio aquoso sintético. Os resultados permitiram concluir que o melhor processo dentre os estudados, nas condições avaliadas, é o processo de ozonização fotocatalítica com o uso de catalisador ZnO. Este resultado apresentou a maior constante de velocidade de reação ( $0,1279 \text{ s}^{-1}$ ) e maior porcentagem de descoloração (99,903%). Para esse ensaio, foram utilizadas as condições de referência, cuja concentração de poluente é de 30 ppm, a carga de catalisador é 0,5 g/L, a vazão de recirculação é de 1,5 L/min, utilizando lâmpada UV-A e pH neutro (7,0), além de uma vazão de 3,0 L/min de Ozônio.

### Introdução

A necessidade de um maior controle da poluição ambiental tem gerado uma legislação bastante rigorosa em vários países. Isto se deve à contaminação crescente da água, do ar e do solo por substâncias tóxicas como os corantes utilizados na indústria têxtil, provocando, na maioria das vezes de maneira silenciosa, diversos danos ao meio ambiente e à saúde humana (Malato et al., 2007).

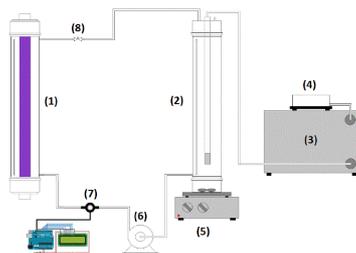
Dentre os corantes sintéticos utilizados pela indústria têxtil, destaca-se o corante azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), classificado como um corante básico, aromático heterocíclico, solúvel em água ou álcool, pertencente à classe das fenotiazinas (INSTITUTO DE QUÍMICA DA USP).

Apesar dos diversos estudos envolvendo a fotocatalise heterogênea para o tratamento de corantes em geral, há poucos relatos na literatura a respeito

da combinação deste processo com a ozonização para o tratamento destes poluentes (Augustina et al., 2005). Dentre os fotocatalisadores, o mais utilizado em estudos fotocatalíticos é o  $\text{TiO}_2$ , sendo o  $\text{ZnO}$  usado de forma alternativa, já que este possui propriedades físicas relevantes para o estudo da fotocatalise e semelhantes às do  $\text{TiO}_2$  (Hariharan et al., 2006). Além disso, faz-se necessário a avaliação das condições operacionais que mais favorecem essa sinergia dos processos, a qual pode ser alcançada variando-se os parâmetros operacionais, como a concentração inicial do poluente e do fotocatalisador utilizado, seguido da medição da concentração de poluentes na saída do reator.

## Materiais e métodos

O módulo experimental utilizado está esquematizado na Figura 1 e os reagentes utilizados no estudo foram  $\text{TiO}_2$  P.A. 100% anatase,  $\text{ZnO}$  P.A. e o poluente sintético azul de metileno P. A. Cada experimento tem a duração de 1h30min, sendo os primeiros 30min destinados à adsorção do poluente no catalisador e no tempo restante de 1 hora realizam-se as reações de ozonização fotocatalítica, retirando-se amostras a cada 5 min.



**Figura 1** - Representação esquemática do reator de Ozonização Fotocatalítica.

Os parâmetros operacionais de referência adotados foram: concentração de poluente de 30 ppm, carga de catalisador de 0,5 g/L, vazão de recirculação de 1,5 L/min, utilizando lâmpada UV-A e pH neutro (7,0), além de uma vazão de 3,0 L/min de Ozônio, efetuando-se ensaios adicionais variando-se individualmente algumas das condições operacionais. Para a obtenção das constantes de velocidade da reação, diversos modelos cinéticos foram ajustados aos dados obtidos, com auxílio do MATLAB, e os valores obtidos para cada um dos ensaios realizados encontram-se a seguir.

## Resultados e Discussão

Os ensaios de Adsorção, para os dois catalisadores, indicaram que apenas 10 minutos foram suficientes para que o sistema atingisse o equilíbrio dinâmico, o que justifica a utilização dos 30 minutos iniciais para os demais ensaios de ozonização fotocatalítica. No experimento de fotólise, utilizando-se a lâmpada UV-A, percebe-se que o efeito fotocatalítico pode ser desprezado, pois apresentou uma taxa de descoloração do corante de apenas 2%. Já para os ensaios de variação da vazão de ozônio, altas taxas de

descoloração foram obtidas, sendo a vazão de 2,0 L/min a que apresentou maior degradação do corante (99,0%) e maior constante cinética de reação ( $0,09015 \text{ s}^{-1}$ ).

Alguns parâmetros operacionais foram variados para os ensaios de ozonização catalítica, fotocatalise, ozonização fotocatalítica com variação da concentração de poluente e ozonização fotocatalítica com variação de carga de catalisador, para ambos os catalisadores, analisando-se as respectivas taxas de descoloração do azul de metileno e suas constantes cinéticas.

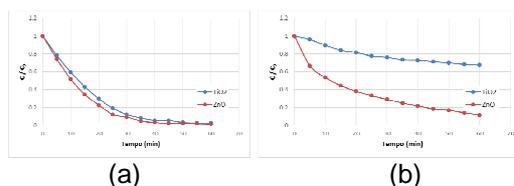


Figura 2- Ozonização catalítica (a) e Fotocatalise (b) para TiO<sub>2</sub> e ZnO.

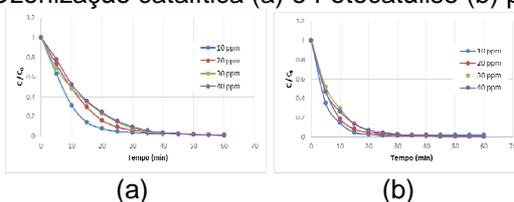


Figura 3 – Ozonização Fotocatalítica com variação da concentração de poluente usando TiO<sub>2</sub> (a) e ZnO (b).

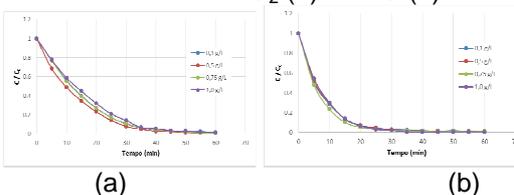


Figura 4 – Ozonização Fotocatalítica com variação de carga de TiO<sub>2</sub> (a) e ZnO (b).

Realizou-se, então, uma análise comparativa entre todos os processos oxidativos estudados.

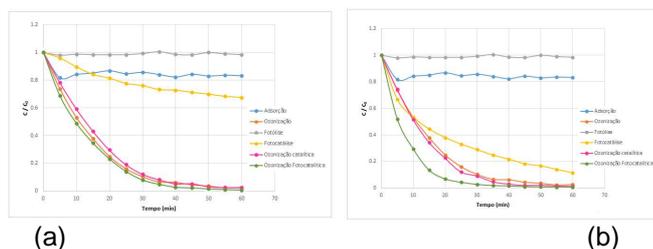


Figura 5 – Gráfico comparando todas as combinações estudadas usando o TiO<sub>2</sub> (a) e ZnO(b)

Tabela 1- Constantes cinéticas obtidas para os ensaios utilizando os parâmetros operacionais de referência

Catalisador	Ensaio	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub>	Ozonização	0,0680	0,99682
	Fotocatálise	0,0078	0,92716
	Ozonização catalítica	0,0612	0,9904
	Ozonização Fotocatalítica	0,0752	0,99752

ZnO	Ozonização	0,0680	0,99682
	Fotocatálise	0,0446	0,95196
	Ozonização catalítica	0,0732	0,9937
	Ozonização Fotocatalítica	0,1279	0,99903

## Conclusões

Foi possível observar que o melhor processo dentre os estudados, nas condições avaliadas, é o processo de ozonização em combinação com a fotocatalise, mostrando-se um promissor e eficiente método para a remoção do azul de metileno, e, além disso, a utilização de ZnO para este sistema apresentou os melhores desempenhos. Para uma conclusão mais definitiva do melhor processo, ainda são necessários estudos de toxicidade, além de testes de degradação do corante, que podem ser realizados por meio da avaliação do COT (carbono orgânico total), assim como análises cromatográficas HPLC, que além de indicar a degradação dos poluentes, são capazes de detectar a formação e desaparecimento de intermediários de reação.

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPQ e à Fundação Araucária por todo suporte e apoio. Gostaria de agradecer também o Doutorando Christian Mendes de Oliveira e ao Professor Dr. Luiz Mario de Matos Jorge por todo o conhecimento transmitido e dedicação ao projeto.

## Referências

Agustina, T. E., Ang H. M., Vareek, V.K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, Reviews 6 (2005), 264–273.

Hariharan C., Photocatalytic degradation of organic contaminants in water ZnO by nanoparticles: revisited, **Applied Catalysis A: General** 304 (2006), 55–61.

**INSTITUTO DE QUÍMICA DA USP**, Disponível em:

<[http://www2.iq.usp.br/posgraduacao/images/documentos\\_pae/1sem2010/fisico\\_quimica/leandro.pdf](http://www2.iq.usp.br/posgraduacao/images/documentos_pae/1sem2010/fisico_quimica/leandro.pdf)>> Acesso em: 02/0/2017.

Malato S., Blanco J., Alarcón D.C., Maldonado M.I., Fernández-Ibanéz P., Gernjak W., Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, **Catalysis Today** 122 (2007) 137–149.