



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS INHUMAS
LICENCIATURA EM QUÍMICA

Roberta Miranda Garcia

**ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COMPOSTO
PELOS CORANTES ALIMENTÍCIOS, VERMELHO 40 E AZUL BRILHANTE,
UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Inhumas, 11/2018

Roberta Miranda Garcia

**ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DE EFLUENTE SINTÉTICO COMPOSTO
PELOS CORANTES ALIMENTÍCIOS, VERMELHO 40 E AZUL BRILHANTE,
UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao IFG/Câmpus Inhumas,
como parte dos pré-requisitos para
obtenção do título de Licenciada em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Pereira de
Sá.

Coorientadora: Profa. Dra. Elisângela C.
de Lima Borges

Inhumas, 11/2018

Dados Internacionais de Catalogação da Publicação (CIP)

M963 Muniz, Roberta Miranda Garcia
Estudo de fotodegradação de efluente sintético composto pelos corantes alimentícios vermelho 40 e azul brilhante, utilizando radiação ultravioleta. [Manuscrito] / Roberta Miranda Garcia Muniz. – – Inhumas, 2018.
34f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá
Monografia (Graduação) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Inhumas, Curso Licenciatura em Química, 2018.
Bibliografia.

1. Fotodegradação. 2. Corantes alimentícios. 3. Radiação ultravioleta. I. Título.

CDD 667.3

Código 19.2018

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Maria Aparecida de Castro,
CRB-1/2599.

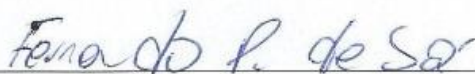
Biblioteca Atena, Câmpus Inhumas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

ROBERTA MIRANDA GARCIA

**Estudo de Fotodegradação de Efluente Sintético Composto pelos Corantes
Alimentícios, Vermelho 40 e Azul Brilhante, Utilizando Radiação
Ultravioleta**

Monografia apresentada à banca examinadora da Coordenação de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Inhumas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciada em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Prof.^a Dr.^a Elisangela Cardoso de Lima Borges (Co-orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Prof.^a Dr.^a Elaine Reed (Examinadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Ms. Raquel Ferreira Naves (Examinadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas

Inhumas, 22 de novembro de 2018

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo por não me abandonar e fazer parte da minha vida, “Que darei eu ao Senhor, por todos os benefícios que me tem feito?” (Salmos 116:12).

A toda minha família, principalmente meus pais (Nilton Garcia e Angeli B. M. Garcia), que sempre me apoiaram, incentivaram e acreditaram no meu potencial. Ao meu esposo Saulo Muniz Martins, pelo amor, carinho, incentivo e compreensão, que apesar de todas as dificuldades me fortaleceu.

Ao Instituto Federal de Goiás, Câmpus Inhumas pela oportunidade de estudo proporcionando mais um degrau de conhecimento em minha vida.

A todos os docentes pelo compartilhamento de conhecimento técnico teórico, sendo mediado da melhor forma possível, com muita competência e profissionalismo do curso de Licenciatura em Química, Câmpus Inhumas.

Ao pesquisador e orientador Fernando Pereira de Sá pela confiança, paciência, e valiosa orientação que contribuíram fortemente no meu aprendizado profissional. E obrigada a Dra. Elisângela C. de Lima Borges e Me. Tiago Moreira de Lacerda pela Coorientação.

Aos amigos e colegas, companheiros da mesma jornada, pela troca de experiência, sugestões e aprendizado.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Elaine Reed e Me. Raquel Naves, pelas valiosas contribuições para a finalização desse trabalho.

E a todos que contribuíram de forma direta e indireta na minha formação e na realização desse trabalho, meu reconhecimento e gratidão!

RESUMO

As indústrias alimentícias utilizam em seus processos uma grande quantidade de corantes, que por sua vez deixam o efluente colorido, podendo causar interferência nos processos fotossintéticos. Devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas fortes colorações, estes efluentes são importantes fontes de poluição dos corpos d'água, podendo provocar alterações na biota aquática, principalmente nas imediações do ponto de lançamento. Neste trabalho o processo de fotodegradação com utilização da radiação ultravioleta, das soluções aquosas do corante alimentício vermelho 40 e posteriormente do efluente sintético composto pelos corantes vermelho 40 e azul brilhante, foi avaliado através das variáveis: tempo de irradiação, concentração das soluções e pH, na ausência e presença de fotocatalisador. A quantificação de corantes em soluções, antes e após a fotodegradação, foi feita com o uso de espectroscopia UV/Vis. Os resultados mostraram que esta metodologia foi satisfatória na descoloração total das soluções em concentrações de 10, 15 e 20 mg/L, sendo necessários tempos relativamente curtos para este fim. Além disso, o estudo de irradiação das amostras em função do pH, mostrou uma dependência deste processo com este parâmetro, obtendo-se melhor resultado para pH 12. No estudo realizado com o fotocatalisador TiO_2 foi observado um significativo aumento na velocidade de degradação do efluente sintético. Foi observado ainda, que houve considerável diminuição nas bandas de absorção da região ultravioleta, além de não haver surgimento de outras bandas, demonstrando que os processos de fotólise direta e fotocatalise aconteceram sem a formação de subprodutos.

Palavras-chaves: Fotodegradação; Corantes; Ultravioleta.

ABSTRACT

The food industry uses in its processes a large quantity of dyes, which in turn makes the effluent colored, causing interference in photosynthetic processes. Due to the great concentrations of organic matter and their strong colorations, these effluents are important sources of pollution of the water bodies, being able to cause alterations in the aquatic biota, mainly in the vicinity of the launching point. In this work the photodegradation process using ultraviolet radiation, aqueous solutions of the red food colorant 40 and later the synthetic effluent composed of red 40 and bright blue dyes, was evaluated through the following variables: irradiation time, solution concentration and pH, in the absence and presence of photocatalyst. The quantification of dyes in solutions, before and after the photodegradation, was done with the use of UV/Vis spectroscopy. The results show that this methodology was satisfactory in the total discoloration of the solutions in concentrations of 10, 15 and 20 mg/L, and relatively short times are necessary for this purpose. In addition, the study of irradiation of the samples as a function of pH showed a dependence of this process with this parameter, obtaining a better result for pH 12. In the study carried out with the TiO_2 photocatalyst a significant increase was observed in the degradation rate of the effluent synthetic. It was also observed that there was a decrease in the absorption bands of the ultraviolet region, in addition to the appearance of other bands, which shows that the processes of direct photolysis and photocatalysis happened without the formation of sub products.

Keywords: Photodegradation; Dyes; Ultraviolet.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do corante V.40.....	13
Figura 2 – Estrutura química do corante A.B.....	13
Figura 3 – Fotoreator com utilização de radiação UV artificial, usado nos experimentos de irradiação das soluções do corante V.40.....	17
Figura 4 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (10 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	19
Figura 5 – Amostras do corante V.40 (10 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	19
Figura 6 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (15 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	20
Figura 7 – Amostras do corante V.40 (15 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	20
Figura 8 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	21
Figura 9 – Amostras do corante V.40 (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	21
Figura 10 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (10 mg/L), em diferentes pHs das soluções, após 15 minutos de irradiação.....	22
Figura 11 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e AB (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	23
Figura 12 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	24

Figura 13 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH = 2, em diferentes tempos de irradiação.....	25
Figura 14 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 2, em diferentes tempos de irradiação.....	25
Figura 15 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12, em diferentes tempos de irradiação.....	26
Figura 16 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12, em diferentes tempos de irradiação.....	26
Figura 17 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com $\text{TiO}_2 = 0,0055$ e sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	27
Figura 18 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com $\text{TiO}_2 = 0,0055$ e sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.....	27
Figura 19 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 2 e $\text{TiO}_2 = 0,0053$, em diferentes tempos de irradiação.....	28
Figura 20 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 2 e $\text{TiO}_2 = 0,0053$, em diferentes tempos de irradiação.....	28
Figura 21 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12 e $\text{TiO}_2 = 0,0058$, em diferentes tempos de irradiação.....	29
Figura 22 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12 e $\text{TiO}_2 = 0,0058$, em diferentes tempos de irradiação.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V.40	Corante Vermelho 40
A.B.	Corante Azul Brilhante
TiO ₂	Fotocatalisador Dióxido de Titânio
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. METODOLOGIA.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5. CONCLUSÕES.....	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
APÊNDICE A – Trabalhos Apresentados.....	33

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que mais de 700.000 toneladas de 10.000 diferentes tipos de corantes são produzidas anualmente no mundo, sendo que aproximadamente 70.000 ton/ano são descartadas pelas indústrias (KHATAEE; KASIRI, 2010). Os corantes são substâncias que conferem, intensificam e restauram a cor de um determinado produto. São compostos orgânicos que devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, sendo por isso coloridos. Alguns grupos auxocromos, como por exemplo, etila, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo ajudam a intensificar suas cores (GUPTA; SUHAS, 2009).

Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1965), existem três categorias de corantes permitidas para uso em alimentos: os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Considera-se natural, o corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é obtido a partir do aquecimento de açúcares a temperaturas superiores ao seu ponto de fusão. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

No Brasil, de acordo com a Resolução nº 382 à 388, de 09/08/1999, são permitidos apenas os corantes sintéticos: amarelo, vermelho de eritrosina, vermelho 40, ponceau 4R, amarelo crepúsculo, amarelo tartrazina, azul de indigotina, azul brilhante, azorrubina, verde rápido e azul patente V (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999).

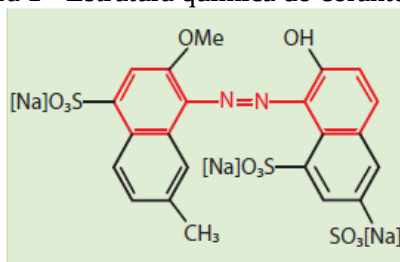
Todos os corantes artificiais possuem propriedades físicas e químicas diferentes, bem como algumas classificações de uso internacional. Eles são divididos em quatro grupos principais: azo, trifenilmetanos, indigóides e xantenos (SÁ, 2013).

A classe de corantes “azo”, compreendem vários compostos que apresentam um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo ($N=N$). Esses anéis podem conter um, dois ou três grupos sulfônicos. Esse grupo representa a classe de corantes sintéticos mais utilizada em alimentos. O grupo “trifenilmetanos”, apresenta estrutura básica de três radicais arila, em geral grupos fenólicos, ligados a um átomo de carbono central; apresentam, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água.

O corante V.40, pertencente à classe “azo”, apresenta boa estabilidade à luz, calor e ácido, além de ser o corante vermelho mais estável para bebidas na presença do ácido ascórbico, um agente redutor. Estudos metabólicos mostraram que o V.40 (Figura 1) é pouco absorvido pelo organismo e em estudos de mutagenicidade não apresentou potencial carcinogênico, tendo

desta forma, seu uso liberado para alimentos em alguns países. Na estrutura química do corante V.40 a parte em destaque é o grupamento cromofórico (neste caso azo corante), que é a parte da molécula que confere cor aos produtos, sendo considerado por muitos com a “digital” do corante.

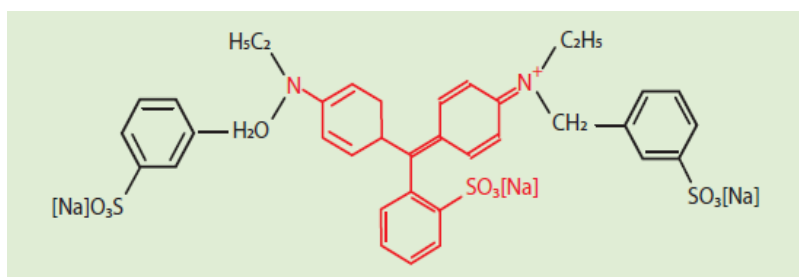
Figura 1 - Estrutura química do corante V.40.



Fonte: (SÁ, 2013)

Já o A.B., um trifenilmetano, apresenta razoável estabilidade à luz, calor e ácido, e possui baixa estabilidade oxidativa. Seu uso é liberado nos Estados Unidos. No Canadá seu limite máximo é de 100 mg/L. Na Inglaterra pode ser utilizado apenas em alguns alimentos e na União Europeia seu uso é liberado (SÁ, 2013). Sua estrutura química é apresentada na Figura 2 sendo mostrado em destaque o grupamento trifenilmetano.

Figura 2 - Estrutura química do corante A.B.



Fonte: (SÁ, 2013)

As cores são adicionadas aos alimentos, principalmente, para restituir a aparência original (afetada durante as etapas de processamento, de estocagem, de embalagem ou de distribuição), para tornar o alimento visualmente mais atraente (ajudando a identificar o aroma normalmente associado à determinados produtos), para conferir cor e para reforçar as cores presentes nos alimentos (CONSTANT; STRINGHETA; SADI, 2002).

Para o consumidor a aceitação de um determinado alimento está diretamente ligada às suas características sensoriais, tais como cor, sabor, aroma entre outras. Sabendo deste fato, o

setor alimentício preocupa-se sempre em aplicar cores aos alimentos que agradem aos olhos do consumidor.

Com essa finalidade, as indústrias alimentícias utilizam em seus processos uma grande quantidade de corantes. Que por sua vez deixam o efluente colorido podendo ser altamente interferente nos processos fotossintéticos (SÁ; CUNHA; NUNES, 2013), (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006).

A poluição ambiental passou a ser um assunto de interesse público, visto que o problema tem se agravado ao longo dos anos, colocando em risco a saúde da comunidade, comprometendo as gerações futuras. Deve-se lembrar que a disponibilidade de água doce na natureza é limitada pelo alto custo de obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso das águas subterrâneas. Portanto, existe uma necessidade imediata de desenvolvimento e utilização de processos que realmente possam degradar, ou preferencialmente mineralizar (conversão dos poluentes orgânicos em CO_2 , H_2O e outros minerais) as espécies poluentes e, assim, garantir a qualidade de nossos recursos hídricos.

A degradação de compostos poluentes, presentes em efluentes tem atraído atenção de muitos pesquisadores. A reação fotocatalítica tem sido um método promissor para transformação dos poluentes em moléculas não tóxicas, eliminando a poluição ambiental. Segundo Daneshvar et al. (2005), tanto a radiação UV quanto um fotocatalisador, com TiO_2 são necessários para a destruição eficaz de corantes orgânicos. O uso de catalisadores como TiO_2 e ZnO , exibe boa performance devido à sua alta fotosensibilidade e não toxicidade. Desde a descoberta de seu efeito fotocatalítico em 1967, TiO_2 recebeu grande atenção dos pesquisadores tendo encontrado uma ampla aplicação em foto-oxidação de muitos produtos químicos (LIU; SUN, 2011), (KHATAEE; KASIRI, 2010), (MAGALHÃES; LAGO, 2009). A maioria das reações de degradação são baseadas na geração fotocatalítica de espécies de oxigênio reativos, que podem incluir o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), ânion superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), particularmente em sistemas aquosos (LIU; SUN, 2011).

Por outro lado, a utilização de radiação ultravioleta (UV) para degradação de corantes, sem uso de catalisadores, ainda é pouco estudada. A fonte de UV mais comumente utilizada nestes processos são lâmpadas de mercúrio de baixa ou de média pressão. Na fotólise direta com ultravioleta, a luz é a única fonte capaz de produzir a degradação (destruição) do poluente. Porém muitas ligações químicas não podem ser quebradas diretamente, devido ao limitado comprimento de onda emitido por estas fontes, não alcançando a energia da ligação do material

alvo. Assim o processo de degradação com UV, muitas vezes depende da adição de oxidantes para gerar radicais ativos ao ataque dos poluentes (FENG; ZHU; HOU, 2006).

Sendo assim, este trabalho propõe o estudo da fotodegradação dos corantes alimentícios, V.40 e A.B., simulando o efluente descartado pelas indústrias alimentícias, com o uso de radiação ultravioleta na ausência e na presença de catalisadores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo principal estudar a fotodegradação dos corantes alimentícios, V.40 e A.B., em solução aquosa, simulando o efluente de uma indústria, com o uso de radiação ultravioleta.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as soluções dos corantes por espectroscopia UV/Visível;
- Estudar a fotodegradação dos corantes em função do tempo de irradiação (cinética), com e sem o uso de fotocatalisadores;
- Estudar a fotodegradação do efluente sintético em função do pH das soluções, com e sem o uso de fotocatalisadores;
- Preparar resultados para divulgação em congressos e revistas científicas.

3 METODOLOGIA

Para que fosse possível iniciar a metodologia, utilizou-se uma fundamentação teórica, com o intuito de obter subsídio para a realização deste trabalho.

A. Materiais

Os corantes alimentícios V.40 e A.B., Figura 1 e 2, foram gentilmente cedidos por Importadora Brastório, sendo utilizados sem tratamento prévio. As vidrarias utilizadas foram as existentes nos laboratórios de Química e de Energia & Meio Ambiente do Câmpus Inhumas.

B. Experimentos de Fotodegradação

A avaliação da fotodegradação das soluções foi realizada num aparato construído pelo orientador deste trabalho, sendo constituído por uma célula parabólica de vidro (capaz de processar 500 mL de solução), um filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (cuja cobertura de vidro foi previamente removida) e cilindro metálico para revestimento do reator no qual possibilitava o encaixe da lâmpada, Figura 3.

Figura 3 – Fotoreator com utilização de radiação UV artificial, usado nos experimentos de irradiação das soluções do corante V.40.



Fonte: Própria.

As soluções concentradas dos corantes foram preparadas da seguinte forma: mediu-se com uma balança analítica a massa de 500 mg do corante, diluindo em água destilada e transferindo para um balão volumétrico de 500 mL, completou-se até o menisco. Essa solução foi rotulada para cada corante V.40, C = 1000 mg/L e A.B., C = 1000 mg/L, que são as “soluções

estoques”, armazenadas em um frasco de plástico de 1L e utilizando pequenas alíquotas para as amostras a serem analisadas.

Neste estudo, foram feitos cálculos para a retirada de alíquotas da solução preparada anteriormente (“solução estoque”), usadas na fotodegradação para um volume de 250 mL. A fórmula utilizada para calcular o volume desejado foi $C_1.V_1 = C_2.V_2$, em que C_1 é a concentração da 1ª “solução estoque” de 1000 mg/L, V_1 é o volume que se deseja obter da “solução estoque”, de acordo com a concentração desejada (C_2) e V_2 é o volume total de 250 mL.

Retirou-se o volume desejado para cada concentração (V_1), com uma pipeta graduada (10 mL), da “solução estoque”, transferida para um balão volumétrico de 250 mL e preenchida até seu menisco com água destilada. Para a junção dos dois corantes simulando o descarte dos efluentes de uma indústria, foram utilizados 125 mL de solução de cada corante, para a totalidade de 250 mL.

Para o estudo de fotodegradação em função do pH das soluções, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl) com concentrações de 0,5 e 5 mol/L para diminuir o pH das soluções e hidróxido de sódio (NaOH) também com concentrações de 0,5 e 5 mol/L para aumentar o pH. Foi utilizado medidor de pH portátil calibrado com soluções tampões 7 e 4.

Na última etapa do estudo foram adicionados 5 mg do catalisador TiO_2 em 250 mL das soluções do efluente simulado, com objetivo de verificar uma melhoria na cinética de fotodegradação.

Os experimentos foram realizados em função do tempo de irradiação, utilizando-se 250 mL das soluções aquosas nas concentrações de 10, 15 e 20 mg/L, sob agitação magnética. Em intervalos de tempos 0, 15, 30, 60, 90 e 120 min, alíquotas de 5 mL da solução foram coletadas, rotuladas e armazenadas para posteriormente serem analisadas as concentrações por espectroscopia UV/Vis.

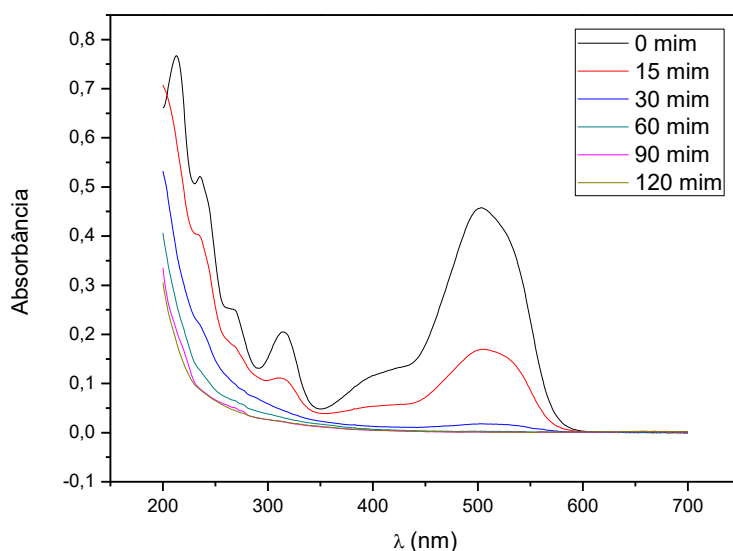
C. Caracterização

O acompanhamento da descoloração das soluções foi realizado por espectroscopia UV/Vis com espectrofotômetro digital, marca Bel Photonics, utilizando cubetas de quartzo de 5 cm^3 (caminho óptico de 1 cm), com o monitoramento de varredura entre 190 e 800 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento da descoloração (tratamento fotolítico) do corante alimentício V.40, nas concentrações de 10, 15 e 20 mg/L, pode ser visto nas Figuras 4 a 9. Observa-se perfil semelhante, independentemente da concentração, havendo considerável diminuição da coloração das soluções no decorrer do tempo de irradiação, sendo que este processo ocorre mais rapidamente em menor concentração, como foi o caso da concentração de 10 mg/L.

Figura 4 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (10 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



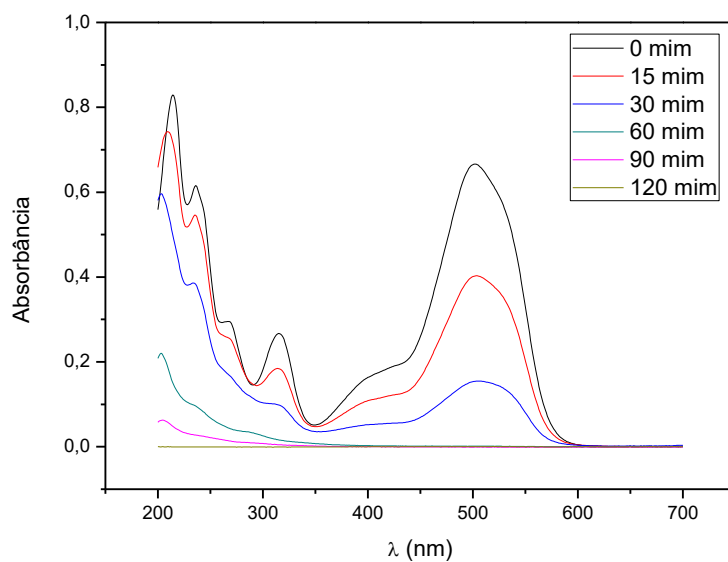
Fonte: Própria.

Figura 5 – Amostras do corante V.40 (10 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 6 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (15 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



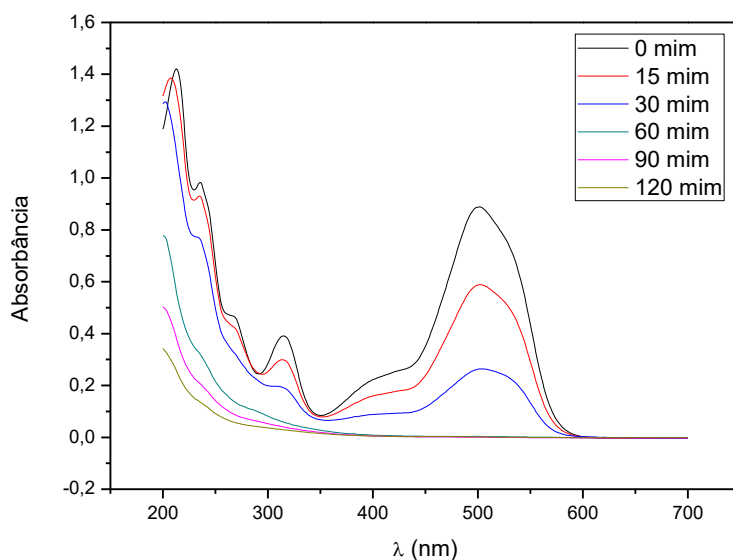
Fonte: Própria.

Figura 7 – Amostras do corante V.40 (15 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 8 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 9 – Amostras do corante V.40 (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Observa-se um decréscimo da banda de absorção, característica deste corante ($\lambda_{max}=502$ nm), no decorrer do tempo de irradiação. Este comportamento está associado ao rompimento das ligações (-N=N-), resultando na descoloração das soluções (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; PERALTA-HERNÁNDEZ et al., 2008; KHATAEE; KASIRI, 2010).

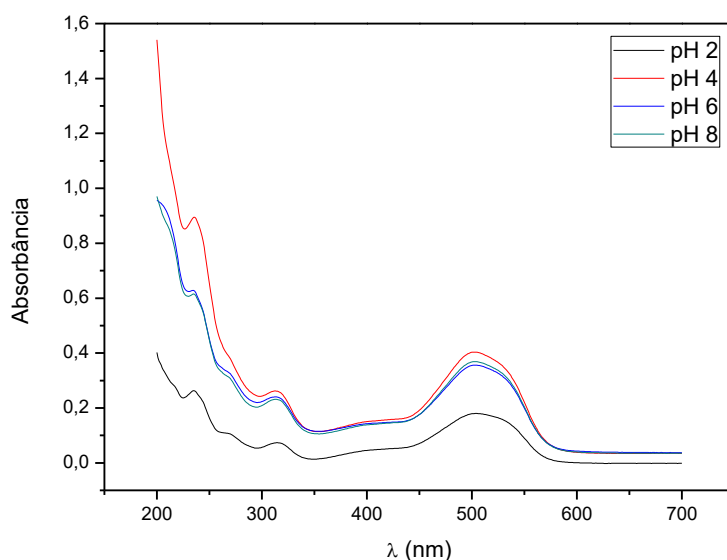
Em 15 minutos de irradiação a coloração da solução de concentração 10 mg/L foi reduzida em mais de 50%, enquanto que a solução com concentração 15 mg/L reduziu mais de

40% e a solução com concentração 20 mg/L foi reduzida em torno de 30%. No entanto, nos primeiros 60 minutos foi observada uma redução de praticamente 100% da coloração, em todas as concentrações das amostras.

Outrossim, de acordo com Salgado et al. (2009), na região de comprimento de onda ($\lambda=210$ nm) é esperada a absorção da maioria dos subprodutos formados na degradação dos compostos contendo grupos cromóforos tipo azo e índigo. Portanto, como é mostrado nas Figuras 4, 6 e 8, não houve absorção nesta região durante todo o processo, indicando que a descoloração do corante vermelho 40 aconteceu sem a formação indesejada de subprodutos.

A fim de compreender o comportamento fotolítico desse corante diante dos meios básico e ácido, a descoloração foi acompanhada em função do tempo de radiação em quatro valores de pH iniciais (2, 4, 6 e 8), Figura 10.

Figura 10 – Espectro UV/VIS do corante V.40 (10 mg/L), em diferentes pHs das soluções, após 15 minutos de irradiação.



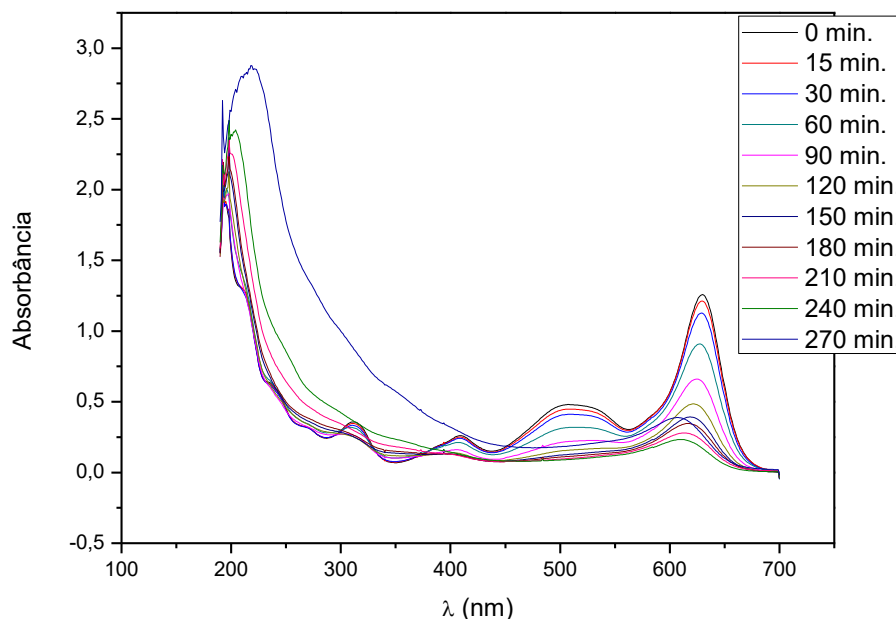
Fonte: Própria.

As curvas ilustradas nesta Figura, mostram perfis semelhantes aos observados nos experimentos sem controle de pH, mas observa-se que existe uma dependência nítida entre a eficiência na descoloração e o pH do meio. Fica claro, pela Figura 10, que a fotodescoloração acontece mais eficientemente para o pH 2.

Observando que os resultados dos experimentos de fotodegradação utilizando o corante V.40 foram satisfatórios, foi adicionada uma solução do corante A.B. com intuito de simular

um efluente de indústria alimentícia. As Figura 11 a 14 mostram o comportamento fotolítico para este efluente simulado.

Figura 11 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Observando os espectros da Figura 11, pode se perceber que a amostra de efluente sintético bruto (sem irradiação UV) apresenta as bandas características dos corantes V.40 (503 nm) e A.B. (630 nm). É possível observar, também, que a partir da quinta amostra retirada, após 90 minutos, a banda característica do corante V.40 já, praticamente, não se apresenta no espectro de absorção, mostrando que este intervalo de tempo foi suficiente para o processo de fotodegradação deste corante.

Para o A.B. a degradação aconteceu de forma mais lenta, levando um tempo maior para ocorrer de forma efetiva a degradação, sendo comprovada pela diminuição lenta da intensidade da banda característica, deste corante, no decorrer do tempo de irradiação. O corante A.B. possui mais anéis aromáticos o que dificulta o processo de “quebra” pela radiação ultravioleta (Figuras 1 e 2). O vermelho eritrosina tem uma estrutura molecular mais simples, o que facilita a “quebra” das moléculas por irradiação, resultados semelhantes foram encontrados por Sá (2013) no estudo de fotodegradação do efluente sintético amarelo crepúsculo e azul brilhante.

A Figura 12 exibe de forma qualitativa as amostras de efluente sintético retiradas em diversos intervalos de tempos, mostrando a degradação das soluções, considerando o fator tempo de exposição à irradiação.

Figura 12 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



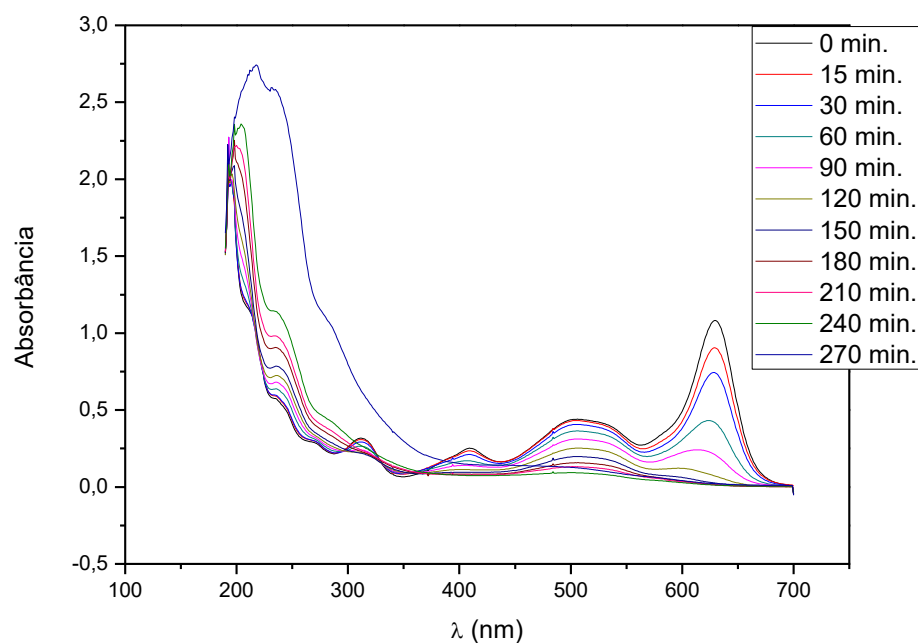
Fonte: Própria.

Aplicando o conhecimento prévio de fotodegradação do corante V.40 em função do pH, foi realizado dois experimentos para o efluente simulado utilizando os pH 2 e 12, Figuras 13 a 16.

As curvas apresentam perfis semelhantes para a diminuição da absorbância nos diferentes pHs. Mas, observa-se que para o pH 12, a descoloração acontece de forma muito mais rápida. Por outro lado, para o pH 2, a Figura 13 mostrou que existe uma cinética de degradação muito diferente para os dois corantes. Fica claro, por esta Figura, que a fotodegradação acontece mais rapidamente para o corante A.B., neste pH.

Pode ser visto que a partir da quinta amostra (90 min) praticamente não apresenta no espectro a banda correspondente a este corante. Também confirmado de forma qualitativa pela Figura 14. Este comportamento mostra que para o meio ácido o corante A.B. torna-se mais suscetível à fotodegradação do que o corante V.40. Isso ocorre porque a solução do corante A.B. apresenta razoável estabilidade à luz, calor, ácido e possui baixa estabilidade oxidativa, o que propiciou uma desestabilização de sua estrutura em meio muito ácido, sendo degradado mais rapidamente que o corante V.40.

Figura 13 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH = 2, em diferentes tempos de irradiação.



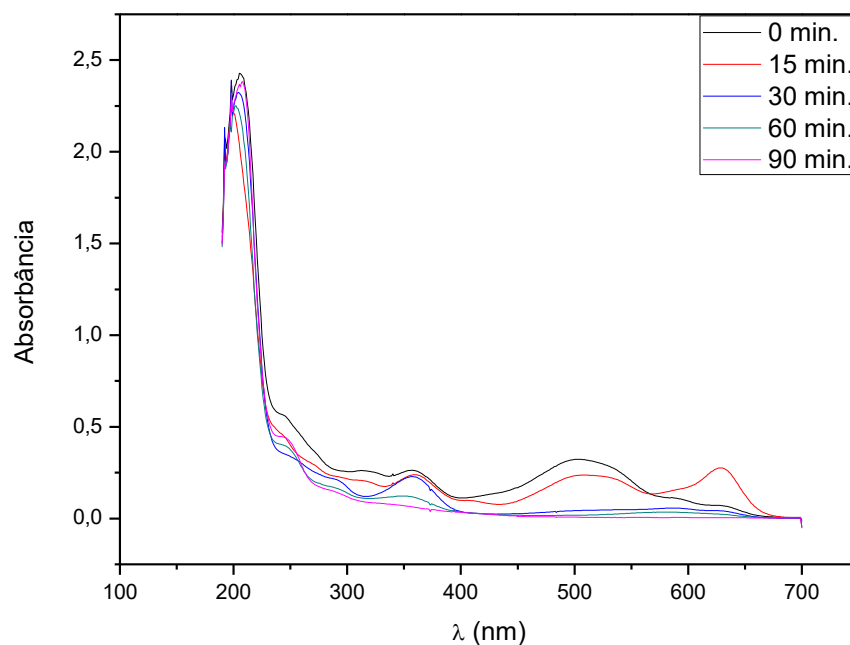
Fonte: Própria.

Figura 14 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 2, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 15 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 16 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12, em diferentes tempos de irradiação.

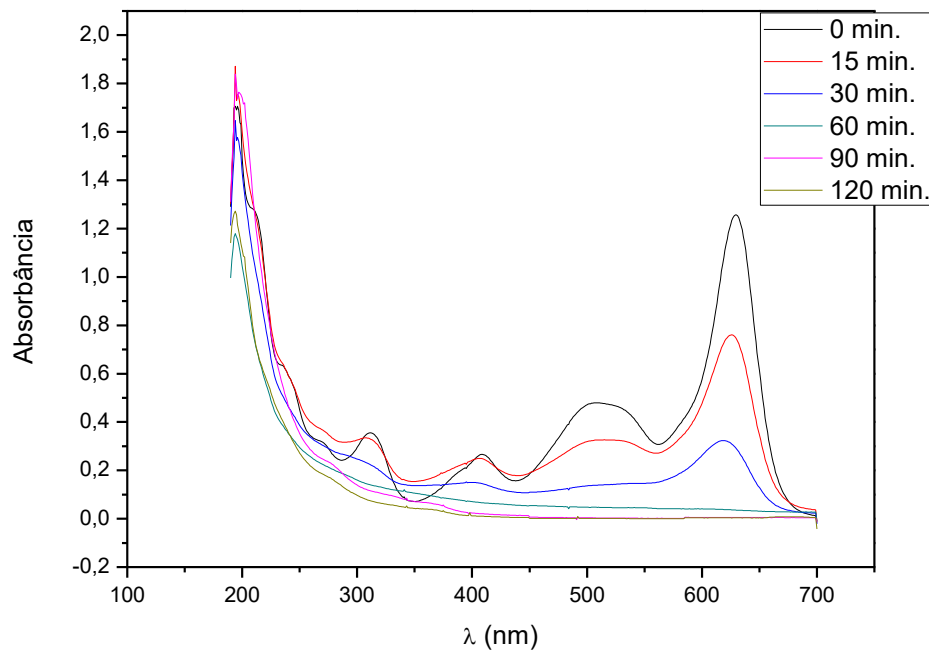


Fonte: Própria.

Com o objetivo de verificar a eficiência de fotodegradação do efluente sintético com uso de catalisadores, foram realizados experimentos de irradiação das amostras utilizando 5 mg de TiO_2 em 250 mL das soluções coloridas. Através das Figuras 17 e 18 pode ser visto que o processo de fotocatalise aconteceu de forma mais rápida em comparação à fotólise direta,

resultando numa degradação total do efluente sintético em menos de 60 minutos de irradiação. Resultado esperado, tendo em vista que o TiO_2 é um excelente catalisador nestes processos.

Figura 17 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com $\text{TiO}_2 = 0,0055$ e sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

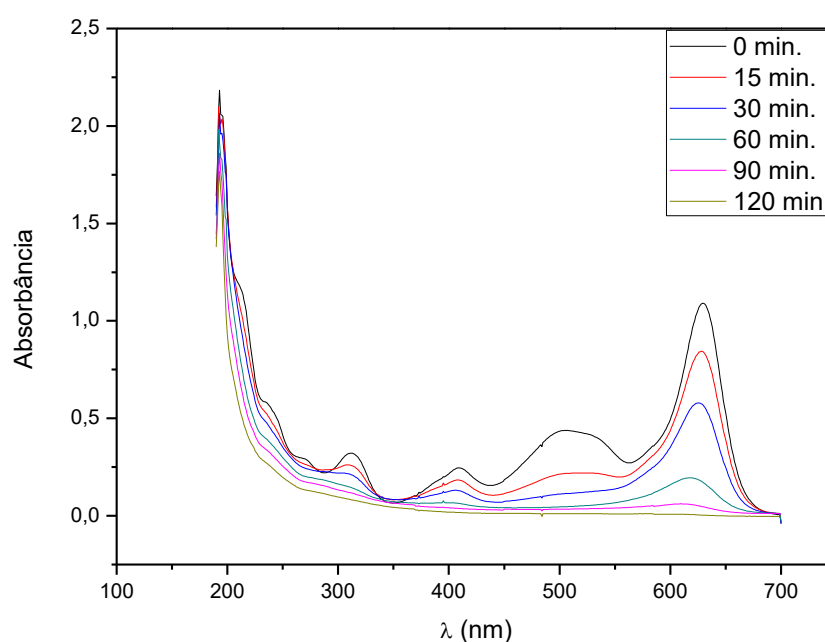
Figura 18 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com $\text{TiO}_2 = 0,0055$ e sem controle de pH, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Para os experimentos de fotocatalise realizados em função do pH das soluções. Os resultados mostraram um comportamento similar à aquele encontrado para o estudo de fotólise direta em função do pH, Figuras 19 a 22. Tendo em vista que, também neste caso, a fotocatalise acontece de forma mais rápida para o pH 12. Este comportamento pode estar relacionado ao fato que, como a solução inicial do corante é acida, este fenômeno é consequência da reação ácido + base $\rightarrow$ sal + água fazendo com que no início do processo grande quantidade do corante precipite diminuindo a coloração das soluções (FARIA et.al., 2011).

Figura 19 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 2 e $\text{TiO}_2 = 0,0053$, em diferentes tempos de irradiação.



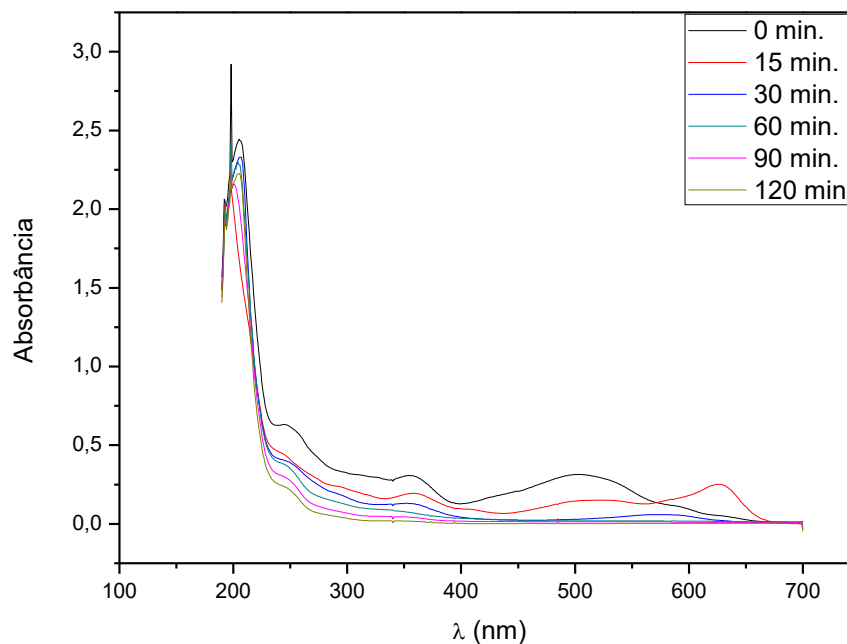
Fonte: Própria.

Figura 20 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 2 e $\text{TiO}_2 = 0,0053$, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 21 – Espectro UV/Vis dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12 e $\text{TiO}_2 = 0,0058$, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

Figura 22 – Amostras dos corantes V.40 e A.B. (20 mg/L), com pH= 12 e $\text{TiO}_2 = 0,0058$, em diferentes tempos de irradiação.



Fonte: Própria.

De forma geral, foi percebido também, que houve considerada diminuição nas bandas de absorção da região ultravioleta, além de não haver surgimento de outras bandas, o que mostra que o processo de fotodegradação aconteceu sem a formação de subprodutos, resultado semelhante ao observado por Khataee, Vatanpour e Ghadim (2009) no estudo de fotodegradação do corante A. B., com uso de TiO_2 como catalisador.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados descritos anteriormente, pôde-se comprovar que os procedimentos ora apresentados tiveram resultados satisfatórios. Nos gráficos de absorbâncias em função do comprimento de onda, foi observada uma grande diminuição das bandas características do efluente, em intervalos de tempos relativamente curtos. Além disso o estudo de irradiação das amostras em função do pH, mostrou uma dependência da eficiência deste processo com o pH do meio, obtendo-se melhor resultado para pH 12.

No estudo realizado com o fotocatalisador TiO_2 foi observado um aumento na velocidade de degradação do efluente sintético. Além disso, para o estudo de fotocátalise em função do pH, também foi observado resultado similar à fotólise direta, obtendo melhores resultados para o pH alcalino.

De forma geral, foi percebido que houve considerável diminuição nas bandas de absorção da região ultravioleta, além de não haver surgimento de outras bandas, o que mostra que os processos de fotólise direta e fotocátalise aconteceram sem a formação de subprodutos. Portanto, foi demonstrado com este estudo que é possível desenvolver metodologias de baixo custo e que sejam eficientes na retirada de corantes de soluções aquosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Decreto nº 55.871/65 de 26 de março de 1965*. 1965. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 14.11.2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999*. 1999. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 14.11.2018.
- ARAÚJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, v. 29, n.-1, p. 11–14, 2006.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química Nova*, 2006. v. 29, n.-5, p. 983–989, 2006.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SADI, D. Corantes alimentícios. *B.CEPPA*, Curitiba, v. 20, n.-2, p. 203–220, 2002.
- DANESHVAR, N. et al. Immobilization of TiO₂ nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye c.i. direct red 23. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 40, n.-8, p. 1605–1617, 2005.
- DE SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃). *Chemical Engineering Journal*, v. 215-216, p. 122–127, 2013.
- FARIA, L. A.; FERNANDES, C. A.; FREITAS, A. C.; SANTOS P. K.; SILVA L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho grlx-220 por ozonização. *Química Nova*. v. 34, n.-38, p. 1315-1322, 2011.
- FENG, X.; ZHU, S.; HOU, H. Investigation of 207 nm uv radiation for degradation of organic dye in water. *Water SA*, 2006. v. 32, n.-1, p. 43–48, 2006.
- GUPTA, V.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2313–2342, 2009.
- KHATAEE, A.; KASIRI, M. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 328, p. 8–26, 2010.
- KHATAEE, A.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. A. Decolorization of c.i. acid blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1225–1233, 2009.
- LIU, N.; SUN, G. Photo-degradation of methylene blue in the presence of 2- anthraquinone sulfonate and cyclohexanol. *Dyes and Pigments*, v. 91, p. 215-224, 2011.
- MAGALHÃES, F.; LAGO, R.M. Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. *Solar Energy*, v. 83, p. 1521-1526, 2009.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J. et al. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 656–662, 2008.

SÁ, F. P. *Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias*. Goiânia, 2013. 107 p. Tese de Doutorado, Instituto de Química-Universidade Federal de Goiás.

SALGADO, B. C. B. et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n.-1, p. 1–8, 2009.

APÊNDICE A

Apresentação de Trabalhos

