

II-382 - OZONIZAÇÃO DE AZO CORANTE ACID RED 27 EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO SISTEMAS O_3 , O_3/H_2O_2 , $O_3/LaFeO_3$ (PEROVSKITA) E O_3/TiO_2

Carolina de Oliveira Marinho⁽¹⁾

Graduada em Tecnologia em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE.

Mira Raya de Paula Lima⁽²⁾

Graduada em Tecnologia em Processos Químicos pelo IFCE. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – PGTGA/IFCE. Professora do IFCE – Campus Juazeiro do Norte.

Rita Karolenny Chaves de Lima⁽³⁾

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Professora da Universidade de Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB.

Kelly de Araújo Rodrigues⁽⁴⁾

Professora doutora do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

Rinaldo dos Santos Araújo⁽⁵⁾

Professora doutora do Instituto Federal do Ceará - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental – IFCE/PGTGA.

Endereço⁽¹⁾: Av. Treze de Maio, 2081 - Benfica CEP: 60040-531 - Fortaleza - CE Fone: (85) 3307.3666, e-mail: marinhocarolina@ymail.com

RESUMO

A indústria têxtil é uma grande consumidora de corantes e água, eliminando grande quantidade de efluentes coloridos. O lançamento desses efluentes nos corpos receptores causa sérios impactos ambientais. Processos biológicos, embora comumente indicados, são ineficientes na degradação de corantes orgânicos de elevada toxicidade e recalcitrância. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm-se mostrado como uma alternativa interessante no tratamento de efluentes têxteis. Neste estudo avaliou-se a descoloração/degradação em meio aquoso do azo corante Acid Red 27 por processos de ozonização tipo O_3 , O_3/H_2O_2 , $O_3/LaFeO_3$ (perovskita) e O_3/TiO_2 . Experimentalmente, foi preparada uma solução aquosa de corante na concentração de 25 mg/L a qual foi submetida a vazões de O_3 de 0,3 e 0,6 L/min e diferentes concentrações de H_2O_2 (0,025 e 1,0 mM) e de catalisadores (250 e 500 mg/L). Os ensaios foram conduzidos a 27°C, em meios ácido (pH = 4) e alcalino (pH = 10) sob agitação magnética (200 rpm). Os resultados obtidos mostraram eficiências ótimas de descoloração de 94%, 96%, 98%, 99%, respectivamente para os processos O_3/H_2O_2 , O_3 a 0,3L/min, O_3/H_2O_2 e O_3 a 0,6L/min em pH = 10. Do ponto de vista cinético, os dados experimentais ajustaram-se melhor a uma cinética reacional de primeira-ordem.

PALAVRAS-CHAVE: Acid Red 27, atividades industriais, descoloração, ozonização, POAs.

INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais decorrentes do desenvolvimento tecnológico tem levado à intensa contaminação dos recursos naturais, principalmente dos recursos hídricos. Em virtude disso, a obtenção de água potável e de boa qualidade tem se tornado um desafio para a geração presente e uma incerteza para as gerações futuras. O setor têxtil tem contribuído para esse problema devido ao consumo elevado de água e ao descarte de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes (ALMEIDA *et al.*, 2004).

De acordo com Silva Filho (1994), o resíduo aquoso pode conter até 50% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento, o que faz com que o seu tratamento seja essencial. Os efluentes têxteis quando lançados nos corpos aquáticos, mesmo em quantidades reduzidas, podem alterar a coloração natural dos rios. Além disso, esses efluentes reduzem a eficiência de alguns processos fotossintéticos, prejudicam a degradação através dos processos biológicos e apresentam compostos recalcitrantes que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes são comercializados sob as formas natural e sintética. Existe atualmente uma maior e diversificada demanda por corantes sintéticos, o que requer um controle ambiental efetivo. Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química em: antraquinônicos, azóicos, ftalocianínicos, carbonílicos, entre outros (NIEHUES, 2007). Os principais grupos classificados de acordo com modo de fixação são: os reativos, os diretos, os azóicos, os aniônicos (ácidos e básicos), à cuba, ao enxofre, dispersos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI e ZANONI, 2000). Mais de 90% dos 4.000 corantes testados pela “Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry” (ETAD) apresentaram altos valores de toxicidade. As maiores taxas de toxicidade foram obtidas para os corantes diazo, básicos e diretos (ROBINSON, 2001).

Particularmente, os corantes azóicos compreendem uma importante classe de compostos orgânicos sintéticos. Esse grupo representa a classe de corantes sintéticos mais empregados no setor têxtil, bem como na composição de alimentos (SILVA, 2006). A versatilidade desta classe deve-se à sua facilidade de síntese, ao custo acessível e ao fato de apresentarem boas características de fixação (EDWARDS, 2000). Os azo corantes representam cerca de 50% da produção mundial de corantes (SLEIMAN *et al.*, 2007). A classe azo compreende várias moléculas que apresentam um anel naftalênico ligado a um segundo anel benzênico por uma ligação azo ($-N=N-$), a qual é responsável pela cor do corante. Os anéis aromáticos podem conter um, dois ou três grupos sulfônicos ($-SO_3$). Atribui-se aos produtos formados na sua degradação uma elevada atividade carcinogênica (LEDERER, 1990).

Dentre as novas tecnologias desenvolvidas com finalidade de tratar efluentes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são considerados como uma das mais efetivas ferramentas para o tratamento de efluentes. Essas técnicas apresentam elevada eficiência quando aplicados sobre substratos coloridos e recalcitrantes resistentes a processos convencionais. Os POAs consistem em processos de oxidação nos quais os radicais hidroxilos ($\bullet OH$) são os principais agentes oxidantes. Devido a sua alta reatividade, radicais $\bullet OH$ podem reagir de forma não seletiva com uma diversidade de compostos orgânicos podendo transformá-los em espécies inócuas ou mineralizadas (DANIEL *et al.*, 2001). Continuamente, pesquisadores vêm investigando a aplicação de Processos Oxidativos Avançados dos tipos: UV, O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} e $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$, no tratamento de efluentes industriais contendo matéria orgânica recalcitrante (ALATON, 2004).

O processo de ozonização consiste na decomposição da molécula de ozônio, tendo como principal produto o radical hidroxilo. O ozônio e radicais hidroxilos gerados em solução aquosa são capazes de clivar os anéis aromáticos, as cadeias carbônicas e preferencialmente as ligações insaturadas de cromóforos, produzindo nesta condição uma rápida remoção de cor (CHU *et al.*, 2000). As equações 1 e 2 mostram as reações do $\bullet OH$ com anéis aromáticos (AR) e com cadeias carbônicas (R) (SILVA, 2007)



Os compostos orgânicos e inorgânicos são oxidados por duas vias durante o processo de ozonização, via ozônio molecular (reação direta, predominantemente em meio ácido) ou via radical hidroxilo (reação indireta, predominantemente em meio alcalino), embora na prática haja contribuição de ambos os mecanismos (GURTEN, 2003).

Nesse contexto este trabalho busca avaliar a cinética de degradação do azo corante Acid Red 27 (AR 27) utilizando processos oxidativos tipo O_3 , O_3/H_2O_2 , $O_3/LaFeO_3$ (perovskita) e O_3/TiO_2 em pH ácido (4) e básico (10) sob duas diferentes vazões de ozônio.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais Utilizados

Uma solução sintética do corante Acid Red 27 (Figura 1) foi preparada na concentração de 25 mg/L para os ensaios de degradação via O_3 , O_3/H_2O_2 , $O_3/LaFeO_3$ (perovskita) e O_3/TiO_2 . O TiO_2 utilizado foi do tipo P25 da Degussa (70-85% de fase anatase e área superficial de 50 m²). A Perovskita utilizada foi gentilmente cedida

por Lima e colaboradores e possui 57,2% de La e 23% de Fe e uma área superficial de 5,6 m². Detalhes da síntese do catalisador LaFeO₃ podem ser visto em Lima (2008). O Acid Red 27 foi submetido a duas concentrações de H₂O₂ (0,025 e 0,050 mM) e dos catalisadores (250 e 500 mg/L) selecionados.

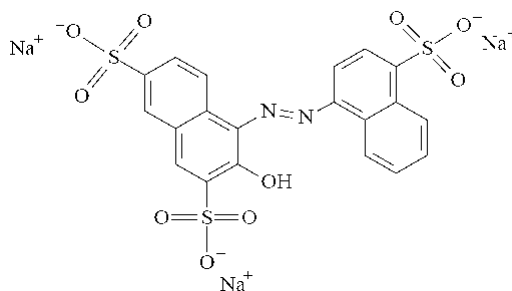


Figura 1 – Estrutura molecular do azo corante Acid Red 27 (AR 27).

Procedimentos Experimentais.

Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (27 °C) em pH ácido (4,0) e alcalino (10,0), sob agitação magnética (200 rpm). O reator foi em regime de batelada com volume reacional útil de 100 mL. As vazões de O₃ utilizadas foram de 0,3 L/min e 0,6 L/min.

As alíquotas para acompanhamento cinético da degradação foram retiradas em intervalos regulares de 2, 4, 6, 8, 10 minutos. As leituras de absorvância foram realizadas a 520 nm, máximo comprimento de onda de absorção da molécula corante. As medidas foram realizadas por espectroscopia de absorção molecular utilizando-se um espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 10UV.

Para estimativa das eficiências de degradação dos corantes têxteis foi utilizada a Equação 3 a seguir:

$$Eficiência \ (%) = \left(1 - \frac{C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{equação (3)}$$

Onde: C_f corresponde à concentração das soluções de corante (AR 27) em um dado tempo reacional t após o tratamento oxidativo e C_0 é a concentração inicial da solução do corante em questão.

Modelagem Cinética

Os parâmetros cinéticos de descoloração relacionados ao efeito da concentração inicial de corante foram obtidos a partir do modelo clássico linear de primeira ordem (Equação 4).

$$\ln \frac{C_1}{C_0} = -k_1 \cdot t \quad \text{equação (4)}$$

Onde: C_1 é a concentração do corante em um dado tempo reacional t , C_0 é a concentração inicial do corante e k_1 é a constante de velocidade de primeira ordem (min⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis cinéticos de descoloração por ozonização direta e catalítica para os diferentes pHs e vazões de ozônio testadas estão apresentados nas Figuras 3 e 4 e nas Tabelas 1 e 2 a seguir.

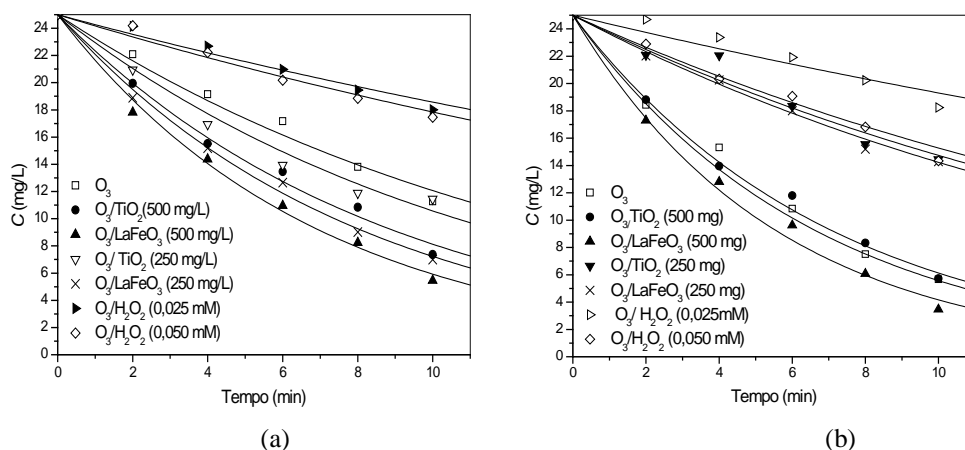


Figura 2- Cinética de descoloração do corante Acid Red 27 via processo de ozonização a 27° C. $C_0 = 25$ mg/L, pH = 4 e vazão de ozônio de: (a) 0,3 L/min e (b) 0,6 L/min.

De acordo com a Figura 2 pode-se observar que em meio ácido os tratamentos catalíticos ($O_3/LaFeO_3$ e O_3/TiO_2) foram os mais promissores (> 75%) na degradação do corante na vazão de 0,3 L/min de O_3 em comparação com a ozonização homogênea (O_3 e O_3/H_2O_2), mostrando, neste caso um mecanismo reacional determinado pela decomposição do ozônio em formas mais reativas via interações com a superfície ácida do catalisador, conforme relatado por RIVAS *et al.*, (2008). Na vazão de 0,6 L/min de O_3 as eficiências de oxidação avançada tanto por ozonização direta quanto na presença dos catalisadores foram muito semelhantes indicando uma cinética reacional controlada pela quantidade em excesso de O_3 presente no meio reacional.

No processo de ozonização direta o incremento da vazão de 0,3 para 0,6 L/min favorece o processo de oxidação aumentando a degradação de 54 para 77%. No sistema O_3/H_2O_2 a eficiência não ultrapassa 43%.

Para o efeito do pH segundo Gottschalk *et al.*, (2000), o H_2O_2 somente reage com o ozônio quando presente em sua forma iônica (HO_2^-), entretanto uma significativa taxa de decomposição do H_2O_2 só é alcançado em pH > 8. Assim a baixa descoloração obtida pode ser associada à condição desfavorável de decomposição do peróxido de hidrogênio na solução ácida, conforme já relatado por Beltrán (2004).

A Figura 3 apresenta a cinética de ozonização em meio alcalino.

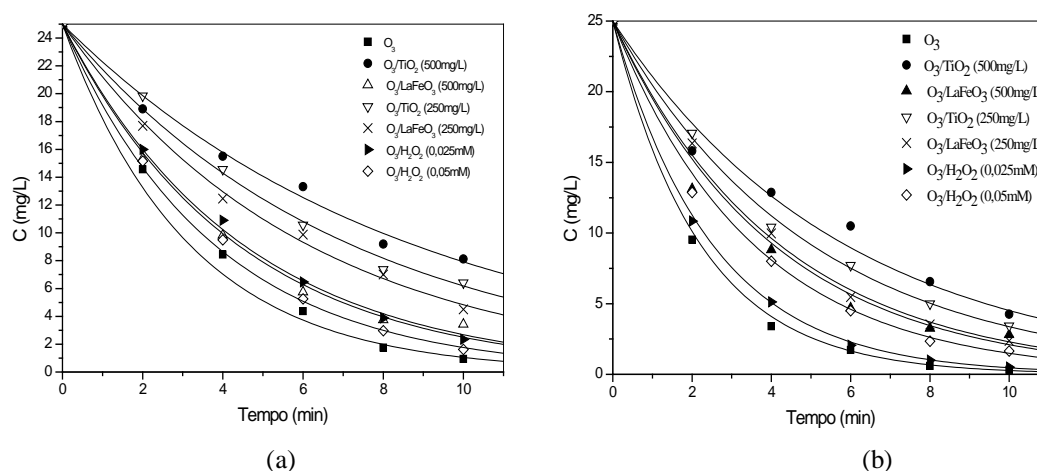


Figura 3 - Cinética de descoloração do corante Acid Red 27 via processos de ozonização a 27° C. $C_0 = 25$ mg/L, pH = 10 e vazão de ozônio de: (a) 0,3 L/min e (b) 0,6 L/min.

Na Figura 3 pode-se observar que a cinética de descoloração foi mais rápida em pH = 10 quando comparada com o pH = 4 em todas as soluções estudadas. Essa diferença na eficiência de descoloração a pH mais elevado pode ser atribuída a decomposição quantitativa do O_3 nesta condição, o que gera radicais hidroxilos menos seletivos porém com maior potencial de oxidação e reatividade do que o próprio ozônio molecular.

Os processos com a adição de catalisadores em meio alcalino produziram degradações inferiores de corante em comparação com a ozonização homogênea (O_3 e O_3/H_2O_2) em ambas as vazões estudadas. As maiores descolorações (99%) foram obtidas na vazão de 0,6 L/min de O_3 , não sendo observadas diferenças significativas entre os sistemas catalítico e homogêneo.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os parâmetros cinéticos da ozonização avançada para os sistemas estudados segundo o modelo de primeira ordem.

Tabela 1 – Eficiências de degradação e constantes cinéticas de primeira ordem para ozonização de efluente sintético de Acid Red 27 em meio ácido (pH=4). [Acid Red 27]= 25 mg/L; T=27°C.

Q (L/min)	Sistemas	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	Eficiência (%)
0,3	O_3	0,0728	0,9758	55
	O_3/LaFeO_3 (250mg/L)	0,1241	0,9939	72
	O_3/LaFeO_3 (500mg/L)	0,1439	0,9913	78
	O_3/TiO_2 (250mg/L)	0,0861	0,9699	54
	O_3/TiO_2 (500mg/L)	0,1123	0,9813	70
	O_3/H_2O_2 (0,025 mM)	0,0297	0,9659	28
	O_3/H_2O_2 (0,05 mM)	0,0337	0,9718	30
0,6	O_3	0,1496	0,9989	77
	O_3/LaFeO_3 (250mg/L)	0,0563	0,9889	43
	O_3/LaFeO_3 (500mg/L)	0,1865	0,9899	86
	O_3/TiO_2 (250mg/L)	0,0523	0,9956	42
	O_3/TiO_2 (500mg/L)	0,1395	0,9897	77
	O_3/H_2O_2 (0,025 mM)	0,0258	0,8971	27
	O_3/H_2O_2 (0,05 mM)	0,0495	0,9677	43

Tabela 2 – Eficiências de degradação e constantes cinéticas de primeira ordem para ozonização de efluente sintético de Acid Red 27 em meio alcalino (pH=10). [Acid Red 27]= 25 mg/L; T=27°C.

Q (L/min)	Sistemas	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	Eficiência (%)
0,3	O_3	0,3169	0,9875	96
	O_3/LaFeO_3 (250mg/L)	0,1642	0,9939	82
	O_3/LaFeO_3 (500mg/L)	0,2194	0,9715	86
	O_3/TiO_2 (250mg/L)	0,1405	0,9898	74
	O_3/TiO_2 (500mg/L)	0,1147	0,9858	68
	O_3/H_2O_2 (0,025 mM)	0,2302	0,9961	91
	O_3/H_2O_2 (0,05 mM)	0,2652	0,9964	94
0,6	O_3	0,4521	0,9949	99
	O_3/LaFeO_3 (250mg/L)	0,2391	0,9963	90
	O_3/LaFeO_3 (500mg/L)	0,2428	0,9613	88
	O_3/TiO_2 (250mg/L)	0,1989	0,9976	86
	O_3/TiO_2 (500mg/L)	0,1679	0,9787	83
	O_3/H_2O_2 (0,025 mM)	0,3981	0,9984	98
	O_3/H_2O_2 (0,05 mM)	0,2818	0,9941	93

As Tabelas 1 e 2 mostram uma boa correlação ($> 0,89$) dos dados experimentais ao modelo de primeira ordem proposto. Os dados relacionados ao $\text{pH} = 4$ mostram que a constante de velocidade k_1 , (min^{-1}) foi maior nos sistemas contendo LaFeO_3 como catalisador, atingindo valores máximos de na vazão de $0,6 \text{ L O}_3/\text{min}$. Em relação ao $\text{pH} = 10$ os valores máximos obtidos foram nos sistema de ozonização homogênea (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ambos na vazão de $0,6 \text{ L O}_3/\text{min}$. Em geral para os processos aplicados a constante de velocidade obedeceu a seguinte ordem a $\text{pH} = 4$: $\text{O}_3/\text{LaFeO}_3 > \text{O}_3 > \text{O}_3/\text{TiO}_2 > \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e a $\text{pH} = 10$: $\text{O}_3 > \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_3/\text{LaFeO}_3 > \text{O}_3/\text{TiO}_2$. A Figura 4 apresenta os Espectros UV-Vis para os sistemas estudados após a ozonização.

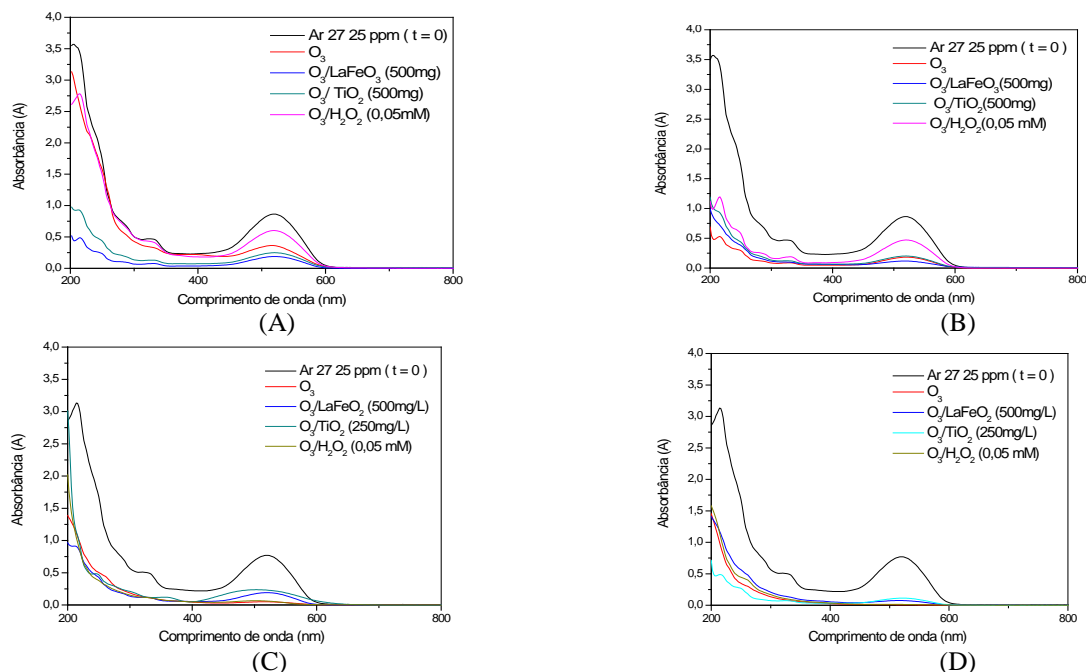


Figura 4 – Espectros de absorção molecular do efluente aquoso após tratamento oxidativo por ozonização. (a) $\text{pH} = 4$, $Q = 0,3 \text{ L de O}_3/\text{min}$, (b) $\text{pH} = 4$, $Q = 0,6 \text{ L de O}_3/\text{min}$, (C) $\text{pH} = 10$, $Q = 0,3 \text{ L de O}_3/\text{min}$ e (D) $\text{pH} = 10$, $Q = 0,6 \text{ L de O}_3/\text{min}$. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Os espectros moleculares das amostras aquosas do azo corante em ambas as vazões mostraram, nas condições empregadas, uma redução bastante acentuada da banda cromófora (520 nm) no sistema catalítico $\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$, em meio ácido, e no sistema de ozonização combinado com o H_2O_2 em meio básico os quais foram os mais promissores. Em geral não se observa o surgimento de novas bandas entre 200 e 350 nm o que evidencia de forma preliminar a ausência da formação de co-produtos de degradação.

CONCLUSÕES

O processo de ozonização na presença de catalisador heterogêneo apresentou-se bastante promissor em meio ácido ($\text{pH} = 4$) na descoloração da solução aquosa sintética do azo corante AR 27 com degradações superiores a 70% na vazão estudada de $0,3 \text{ L O}_3/\text{min}$ e remoções acima de 77% na vazão de $0,6 \text{ L O}_3/\text{min}$. Mecanicamente, na vazão de $0,3 \text{ L O}_3/\text{min}$ a degradação oxidativa pode ser atribuída a decomposição do O_3 na superfície ácida catalítica. Por outro lado na vazão de $0,6 \text{ L O}_3/\text{min}$ a reação é dependente da quantidade de O_3 em excesso presente no meio reacional.

Em relação ao meio alcalino ($\text{pH} = 10$) a ozonização direta apresentou-se mais eficiente na descoloração do azo corante com degradação de 96% na vazão de $0,3 \text{ L O}_3/\text{min}$ e 99% na vazão de $0,6 \text{ L O}_3/\text{min}$ não muito diferentes dos valores obtidos pelo sistema de ozonização homogênea ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). A presença de catalisadores sólidos não contribui para a melhoria na eficiência do processo de degradação nesta condição experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALATON, I.A. Homogenous photocatalytic degradation of a disperse dye and its dye bath analogue by silicadodecatungstic acid. *Dyes and Pigments*, v.60, p.167-176, 2004.
2. ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
3. BELTRÁN, F. C. J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Lewis Publishers, CRC Press Company, Boca Raton, USA, 2004.
4. CHU, W.; MA, C. W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research*; v. 34, p. 3153-3160, 2000.
5. DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNIO, M.; LUCA, S. J. Processos Oxidativos Avançados. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Rio de Janeiro: RIMA, ABES, p. 54-62, 2001.
6. EDWARDS, J.C. Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering). Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, 2000.
7. GUARATINI, C. C. I., ZAZONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v.23, n.1, p.71-78, 2000.
8. GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water a practical guide to ozone and its applications. Wiley-VCH, Weinheim, USA, 2000.
9. GURTEN, V. U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, v.37, p. 1443-1467, 2003.
10. KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.
11. LEDERER, J. Alimentação e câncer, São Paulo: Manole, v. 2, p. 279, 1990.
12. NIEHUES, E. Otimização da descoloração fotocatalítica do azo corante direct orange 34 em suspensão aquosa de TiO_2 . Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina, 2007.
13. RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 407-414, 2008.
14. ROBINSON, T. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.
15. SILVA, A. C. Degradação de corante em meio salino por ozonização. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
16. SILVA FILHO, M. N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a gestão ecológica. *Química Têxtil*. p. 11-20, 1994.
17. SILVA, F. V. Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em reator contínuo do tipo labirinto. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2007.
18. SLEIMAN, M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.